

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**А.Л. Концевой**

**ТЕХНОЛОГІЯ ЗВ'ЯЗАНОГО АЗОТУ І ХІМІЧНИХ  
ДОБРИВ**

**ТЕХНОЛОГІЯ ТА АЛГОРИТМИ РОЗРАХУНКІВ  
ВИРОБНИЦТВА ТЕХНОЛОГІЧНОГО ГАЗУ**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для студентів,  
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»,  
спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2018

Рецензент: *Безносик Ю.О., кандидат технічних наук, доцент*  
Відповідальний редактор: *Іваненко І.М., кандидат хімічних наук, доцент*

*Гриф надано Методичною радою КПП ім. Ігоря Сікорського  
(протокол № 10 від 21.06.2018 р.)  
за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету  
(протокол № 6 від 30.05.2018 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

*Концевой Андрій Леонідович, канд. техн. наук, доц.*

ТЕХНОЛОГІЯ ЗВ'ЯЗАНОГО АЗОТУ І ХІМІЧНИХ ДОБРІВ  
ТЕХНОЛОГІЯ ТА АЛГОРИТМИ РОЗРАХУНКІВ ВИРОБНИЦТВА  
ТЕХНОЛОГІЧНОГО ГАЗУ

Технологія зв'язаного азоту і хімічних добрив: технологія та алгоритми розрахунків виробництва технологічного газу. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / А.Л. Концевой ; КПП ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 8.19 Мбайт). – Київ : КПП ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 214 с.

Анотація

Процес одержання технологічного газу для виробництва аміаку – достатньо складний комплекс хімічних перетворень, які протікають у різних фазах і в присутності каталізаторів. Описано технологічні схеми виробництва технологічного газу. Фізико-хімічні основи окремих стадій виробництва технологічного газу розглянуто у відповідних розділах. Запропоновано алгоритми розрахунків окремих стадій, процесів і апаратів у відповідності з технологічною схемою – від очищення природного газу від сполук сірки до тонкого очищення технологічного газу від оксидів карбону. Передбачається реалізація алгоритмів в середовищах Excel або MathCad. Для полегшення створення власної програми наводиться контрольний розрахунок. Посібник буде корисним студентам при виконанні курсової роботи з кредитного модуля «Хімічна технологія неорганічних речовин 4» і бакалаврського проекту зі спеціальності.

© А.Л. Концевой, 2018  
© КПП ім. Ігоря Сікорського, 2018

## ЗМІСТ

Вступ.....	5
1 Схеми виробництва технологічного газу.....	7
1.1 Каталітична конверсія природного газу .....	9
1.2 Конверсія CO.....	14
1.3 Очищення від CO <sub>2</sub> .....	15
1.4 Тонке очищення від оксидів карбону.....	20
1.5 Нові технологічні рішення виробництва аміаку.....	21
1.5.1 Технологічна схема процесу AMV.....	21
1.5.2 Технологія torsoe виробництва аміаку з низьким енергоспоживанням....	23
1.5.3 Установка синтезу аміаку потужністю 1850 т / добу. Проект фірми "Kellogg". .....	25
2 Очищення природних газів від сполук сірки .....	32
2.1 Теоретичні відомості.....	32
2.2 Розрахунок матеріального балансу очищення.....	35
2.3 Розрахунок теплового балансу виробництва.....	40
3 Конверсія природного газу.....	42
3.1 Теоретичні відомості.....	42
3.2 Розрахунок парової конверсії природного газу.....	57
3.2.1 Матеріальний баланс.....	57
3.2.2 Тепловий баланс трубчастої печі .....	62
3.2.3 Розрахунок кількості реакційних труб.....	67
3.3 Пароповітряна конверсія природного газу .....	75
3.3.1 Загальний матеріальний баланс.....	75
3.3.2 Кінетичний розрахунок зони конверсії.....	86
4 Конверсія оксиду карбону (II).....	88
4.1 Теоретичні відомості.....	88
4.2 Розрахунок конверсії CO .....	98
5 Очищення технологічного газу від оксиду карбону (IV) .....	112
5.1 Загальні положення.....	112
5.2 Очищення розчином моноетаноламіну.....	114
5.2.1 Матеріальний баланс.....	121
5.2.2 Теплові розрахунки .....	127
5.2.3 Розрахунок регенерації розчину моноетаноламіну .....	128
5.3 Розрахунок очищення газу від оксиду карбону (IV) розчином поташу..	134
5.3.1 Теоретичні відомості і технологічна схема.....	134
5.3.2 Матеріальний розрахунок.....	141
5.3.3 Тепловий баланс.....	159

5.3.4 Розрахунок регенерації відпрацьованого розчину .....	160
5.4 Розрахунок водного очищення газу від CO <sub>2</sub> .....	169
5.5 Розрахунок очищення технологічного газу від CO <sub>2</sub> активованим розчином метилдіетаноламіну.....	176
5.5.1 Теоретичні відомості.....	176
5.5.2 Технологічна схема від фірми "BASF".....	181
5.5.3 Схема від компанії «ГазСерф».....	182
5.5.4 Матеріальний баланс абсорбції.....	184
5.5.5 Тепловий баланс абсорбції.....	193
5.5.6 Розрахунок регенерації розчину метилдіетаноламіну.....	193
5.5.6.1 Матеріальний баланс.....	193
5.5.6.2 Тепловий баланс.....	198
6. Тонке очищення технологічного газу від оксидів карбону.....	202
6.1 Теоретичні відомості.....	202
6.2 Розрахунок тонкого очищення газу від CO та CO <sub>2</sub> .....	206
6.2.1 Розрахунок матеріального балансу .....	206
6.2.2 Тепловий розрахунок .....	209
6.2.3 Розрахунок метанатору .....	211
Список рекомендованої та використаної літератури.....	213

## ВСТУП

Аміак - найважливіший напівпродукт азотної промисловості. Основні області його застосування: у виробництві азотної кислоти, сечовини, аміачної селітри, карбонату і сульфату амонію, амофосу, уротропіну, як рідке добриво або в якості холодоагенту.

У зв'язку з великим попитом людства в продуктах зв'язаного азоту (особливо азотних добрив) світове виробництво аміаку відноситься до великотоннажних виробництв, яке по загальному тоннажу поступається тільки виробництву сірчаної кислоти та кисню. Зауважимо, що в Україні виробництво аміаку посідає перше місце.

В даний час основний спосіб отримання аміаку - переробка природного і попутного газу в агрегатах великих одиничних потужностей, що працюють за енерготехнологічною схемою. Суть її полягає в глибокій рекуперації теплоти реакції з отриманням пара високих параметрів, використовуваного для приводу парових турбін всіх компресорів і насосів цього виробництва, а також для технологічних цілей. Основні стадії такої схеми:

- очищення природного газу від сірчистих сполук каталітичним гідруванням їх до  $H_2S$  з подальшим його поглинанням  $ZnO$ ;
- парова конверсія природного газу під тиском в трубчастій печі;
- пароповітряна конверсія залишкового метану в шахтному конверторі;
- двоступенева парова конверсія оксиду карбону (II);
- очищення газу від оксиду карбону (IV) абсорбцією розчином моноетаноламіна або гарячим розчином поташу;
- очищення газу шляхом гідрування від залишкових оксиду карбону (II) і оксиду карбону (IV);
- компресія очищеного технологічного газу і синтез аміаку.

Процес одержання технологічного газу або синтез-газу (наведені вище стадії окрім останньої) – достатньо складний комплекс хімічних перетворень, які протікають у гомогенній або гетерогенній фазах, в тому числі за

присутності каталізаторів. Фізико-хімічні основи окремих стадій виробництва розглянуто у відповідних розділах. У посібнику надано опис технологічних схем виробництва технологічного газу і окремих апаратів. Запропоновано алгоритми розрахунків стадій, процесів і апаратів у відповідності з технологічною схемою. Передбачається реалізація алгоритмів в середовищах Excel або MathCad. Для полегшення створення власної програми наводиться контрольний розрахунок. Саме поєднання знань і умінь з технології зв'язаного азоту та програмування сприятиме кращому засвоєнню дисципліни та якісному виконанню курсової роботи.

В посібнику використано несистемні одиниці виміру температури і тиску через їх широке застосування у розрахункових формулах 20 сторіччя та на практиці, зокрема, в цехах виробництва аміаку.

При укладанні навчального посібника використані багаторічні авторські підходи і розробки.

Посібник буде корисним студентам при вивченні кредитного модулю, «Хімічна технологія неорганічних речовин 2. Технологія зв'язаного азоту і хімічних добрив», виконанні курсової роботи і дипломного бакалаврського проекту.

## 1 СХЕМИ ВИРОБНИЦТВА ТЕХНОЛОГІЧНОГО ГАЗУ

Найбільш економічною сировиною для виробництва аміаку є вуглеводи, У світовій практиці впроваджуються установки великої одиничної потужності за енерготехнологічними схемами. Сучасне виробництво аміаку має одну технологічну лінію продуктивністю 1300—1500 т  $\text{NH}_3$  на добу. Установки будують за енерготехнологічним принципом з використанням тепла димових і конвертованих газів для одержання такої енергетичної та технологічної пари з високими параметрами (температура 573 - 623 К, тиск 9,8 - 13,7 МПа), яка придатна для роботи турбін, компресорів, насосів та інших технологічних потреб. Частина пари відпрацьовується в паротурбогенераторах зокрема, значною мірою, природний газ.

На цей час для виробництва синтетичного аміаку в хімічній промисловості застосовують високопотужні установки продуктивністю 1360 (після реконструкції до 1500) та 600 т/добу.

### *Основні стадії процесу*

1. Гідрування сіркоорганічних сполук, що містяться в природному газі, в сірководень на кобальтмолібденовому каталізаторі.
2. Поглинання сірководню поглиначем на основі оксиду цинку.
3. Первинний риформінг очищеного від сірчистих сполук природного газу в трубчатій печі .
4. Конверсія залишкового метану, що міститься в частково конвертованому газі після первинного риформінгу, в водень і оксид карбону (II) при підвищених температурах. Стадія вторинного риформінгу це стадія, на якій в систему подається повітря для підготовки синтез-газу з необхідним стехіометричним співвідношенням азот:водень.
5. Високо і низько температурна конверсія оксид карбону (II) з одночасним отриманням еквівалентних кількостей водню.

6. Очищення конвертованого газу від оксид карбону (IV) розчинами поташу або моноетаноламіну.
7. Метанування (гідрування) залишкової кількості оксидів карбону (II) та (IV) для отримання очищеного синтез-газу з вмістом оксидів карбону не більше 20 ppm.

У промисловості найбільше поширення має технологічна схема виробництва аміаку, де процес здійснюється без використання кисню, який дорого коштує. Сучасне аміачне виробництво розглядається як енерготехнологічний комплекс. У технологічних схемах для одержання 1 т  $\text{NH}_3$  необхідно затратити 35,7-37,7 млн кДж енергії, ККД установки складає 50 %.

Аміачні установки потужністю 1360 т/добу  $\text{NH}_3$ , які дуже поширені у промисловій практиці, використовують теплові відходи, котрі еквівалентні паровим установкам продуктивністю 300—400 т/год, та мають у своєму складі декілька парових турбін потужністю від 5 до 40 МВт. Технологічна схема таких агрегатів характеризується глибокою рекуперацією теплоти екзотермічних стадій процесу. Низькопотенціальна теплота конвертованої парогазової суміші, відпарної пари розгонки конденсату використовується в теплообмінниках та для підігрівання живильної води котлів.

Високо потенціальна теплота технологічного газу, димових газів трубчастої печі застосовується для отримання пари ( $P=10,2$  МПа,  $T=745$  К), необхідної для парової турбіни турбокомпресора, який стискає азотоводневу суміш до 32 МПа. Водяна пара ( $P = 4,2$  МПа,  $T= 644$  К) використовується з технологічною метою для парових турбін, компресорів природного газу й повітря, насосів.

Одержання пари з тиском 10,2 МПа, потрібної для турбіни азотоводневого компресора в кількості 340 т/год, здійснюється за рахунок теплоти парогазової суміші в котлах-утилізаторах після шахтного конвертора метану й після конвертора середньо температурної конверсії оксиду карбону (II), а також після допоміжної трубчастої печі. Усі котли з природною циркуляцією мають



спільний парозбірник. Живильна вода надходить у парозбірник з  $T = 570$  К. Для перегрівання пари, яка відбирається з парозбірника, застосовується теплота димових газів трубчастої печі. Крім котлів високого тиску, до складу агрегату входить пусковий котел, який виробляє пару з тиском 4,2 МПа й температурою 645 К. Пара пускового котла використовується в пусковий період у парових турбінах насосів живильної води та димососів. Для одержання низьких температур в агрегаті передбачено абсорбційно-холодильні установки. Охолодження газових і рідинних потоків здійснюється в холодильниках з повітряним охолодженням.

### 1.1 КАТАЛІТИЧНА КОНВЕРСІЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

Природний газ з заводського колектора під тиском близько 12 атм проходить через витратомір і після цього ділиться на два потоки (рисунок 1.1). Один потік, що йде на конверсію, змішують в співвідношенні приблизно 10:1 з азотоводневою сумішшю, що надходить з відділення синтезу аміаку, і направляють в сепаратор 27 для відділення вищих вуглеводнів, що знаходяться в крапельно-рідкому стані. Потім газ направляють на стиск в двоступеневий турбокомпресор 29, між ступенями якого встановлені повітряний холодильник 31 і сепаратор газового конденсату 27.

З компресора газ під тиском близько 40 атм при температурі 130-140 °С надходить в радіаційно-конвективний вогневий підігрівач 1, звідки виходить при 400 °С. Потім його направляють в апарат 2 гідрування сірководню органічних сполук до сірководню на алюмо-кобальт-молібденовому каталізаторі. У двох послідовно встановлених адсорберах 3 (на схемі показаний один) відбувається очищення газу від сірководню поглиначем на основі цинку до вмісту сірки не вище 0,5 мг/м<sup>3</sup> газу. Далі природний газ змішують у змішувачі 4 з водяною парою в співвідношенні пар: газ ~ 4.

Отриману парогазову суміш направляють в підігрівач 11, розташований в конвективній камері трубчастої печі, де температура її підвищується до 500-

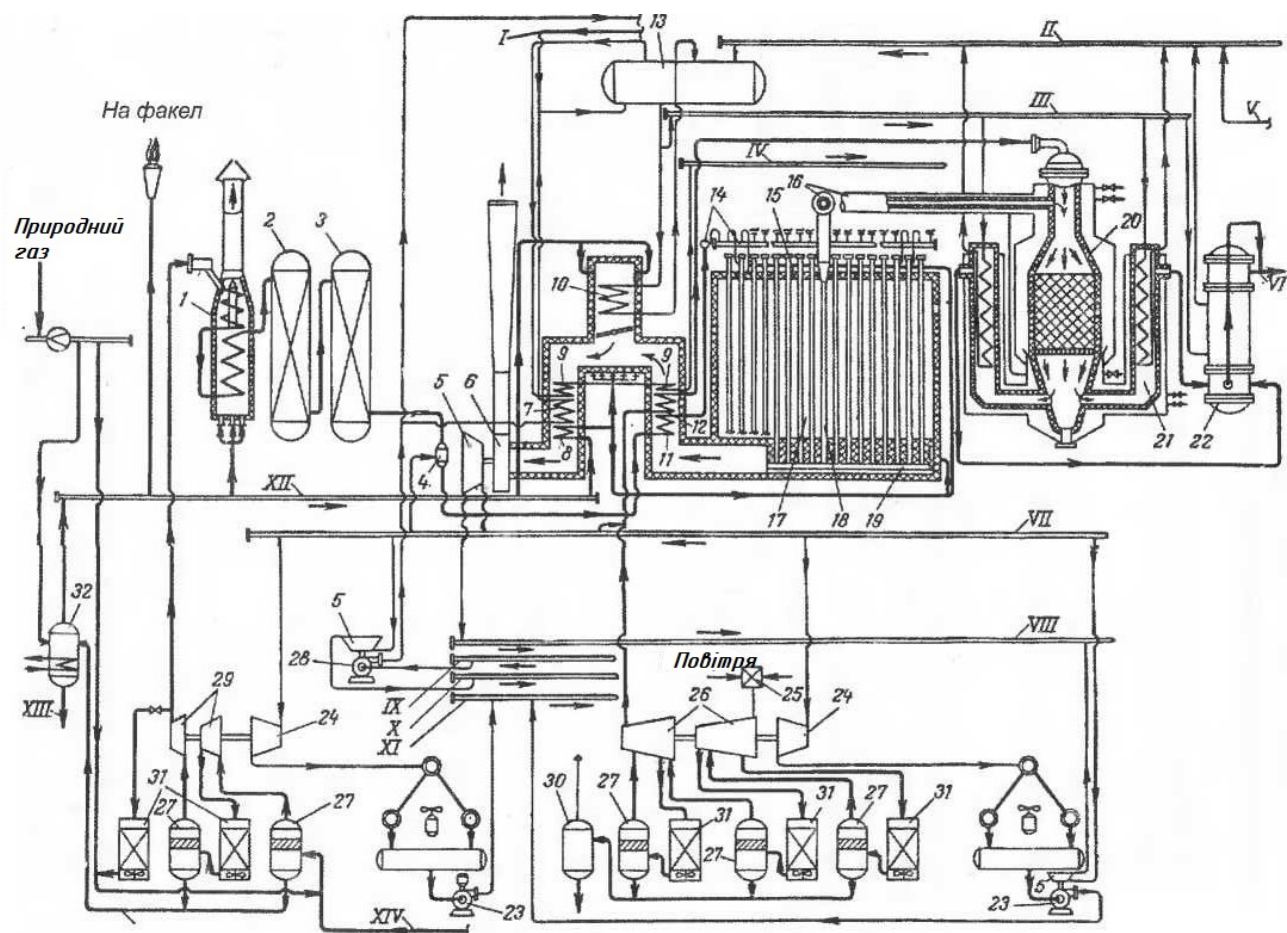
550 °C за рахунок тепла димових газів. Нагріта парогазова суміш надходить в розподільні колектори 14, з яких вона через газопідвідні трубки при тиску 37 атм потрапляє в реакційні труби 15, встановлені в радіаційній камері 17 трубчастої печі. У реакційних трубах на нікелевому каталізаторі відбувається конверсія природного газу водяною парою.

Теплоту, необхідну для реакції, отримують спалюванням природного газу в міжтрубному просторі печі. З реакційних труб конвертований газ при температурі 800-830 °C з вмістом близько 10% залишкового метану проходить через нижні секційні колектори 19 і секційні підйомні газовідвідні труби 18, розташовані в просторі печі, що обігривається.

Звідси газ потрапляє в верхній колектор 16, футерований теплоізоляційним бетоном і поміщений в водяну сорочку.

Далі газ надходить в змішувач шахтного реактора 20. Сюди ж компресором 26 під тиском 32 атм нагнітається технологічний повітря, очищене від механічних домішок у фільтрі 25 і нагріте в теплообміннику 12 до 500 °C. У вільному просторі верхньої частини шахтного реактора 20 частина водню, метану та оксиду карбону конвертованого газу, що надходить з трубчастої печі, згоряє з киснем повітря, при цьому виділяється тепло, необхідне для ендотермічної реакції залишився метану з водяною парою на нікелевому каталізаторі.

Процеси часткової парової конверсії в трубчастої печі і остаточної пароповітряної конверсії в шахтному реакторі жорстко пов'язані з матеріальним і тепловим потокам. У шахтний реактор 20 підводять таку кількість технологічного повітря, щоб, по-перше, забезпечити вміст залишкового метану, що не перевищує заданого значення (0,3%), і, по-друге, отримати технологічний газ з співвідношенням ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ):  $\text{N}_2 = 3,0-3,05$ .



I – живильна деаерована вода; II – насичена пара  $P=106$  атм; III – живильна вода;  
 IV – перегріта пара для компресора відділення синтезу аміаку; V – пара від котла першої ступені конверсії CO; VI – газ на конверсію CO; VII – пара  $P=40$  атм; VIII – пара  $P=3,5$  атм;  
 IX – вода живильна деаерована; X – пара  $P=7$  атм; XI – паровий конденсат; XII – газ для опалювання; XIII – викид різких вуглеводнів; XIV – азотоводнева суміш;  
 1 – вогневий підігрівач; 2 – реактор гідрування сірковмісних сполук; 3 – адсорбер;  
 4 – змішувач; 5 – турбіни з протитиском; 6 – димосмок; 7 – економайзер; 8 – підігрівач;  
 9 – пароперегрівач; 10 – допоміжний котел; 11 – підігрівач парогазової суміші;  
 12 – підігрівач повітря; 13 – парозбірник; 14 – колектор парогазової суміші;  
 15 – реакційні труби; 16 – загальний верхній колектор конвертованого газу;  
 17 – трубчата піч; 18 – секційна труба для відведення конвертованого газу; 19 – нижній секційний колектор;  
 20 – шахтний реактор; 21 – котел-утилізатор першого ступеня;  
 22 – котел-утилізатор другого ступеня; 23 – насоси парового конденсату;  
 24 – конденсаційні турбіни; 25 – повітряний фільтр; 26 – турбокомпресор технологічного повітря;  
 27 – сепаратори; 28 – насос живильної води; 29 – газовий турбокомпресор;  
 30 – відстійник; 31 – повітряні холодильники; 32 – дегазатор

Рисунок 1.1 – Енерготехнологічна схема виробництва технологічного газу.

З нижньої частини шахтного реактора 20 конвертований газ під тиском 32 атм і при температурі 980-1000 °C надходить в котли-утилізатори першого і

другого ступеня. Перша - високотемпературна - ступінь 21 складається з двох парогенераторів, розташованих симетрично по відношенню до шахтного реактора 20. На другу сходинку 22 надходить технологічний газ при температурі близько 600 °С. Шахтний реактор 20 і перший ступінь котла-утилізатора 21, як і загальний колектор 16, забезпечені водяним контуром.

Технологічний газ з котла-утилізатора другого ступеня при тиску 27 атм і температурі близько 400 °С, що містить (в% на сухий газ) 8,4% CO<sub>2</sub>, 11,2% CO, 57,6% H<sub>2</sub>; 22,5% N<sub>2</sub> і 0,3% CH<sub>4</sub>, із співвідношенням пар: газ = 0,7 надходить на подальшу переробку в апарати конверсії окису вуглецю.

Другий потік природного газу, призначений для спалювання в трубчастій печі, вогневому підігрівачі і топках допоміжного і пускового котлів, надходить в дегазатор 32. В цей апарат скидають також газовий конденсат природного газу з сепаратора 27 і проміжних холодильників 31 компресора 29. Легкі фракції конденсату випаровуються при нагріванні дегазатор глухим паром і збагачують паливний газ.

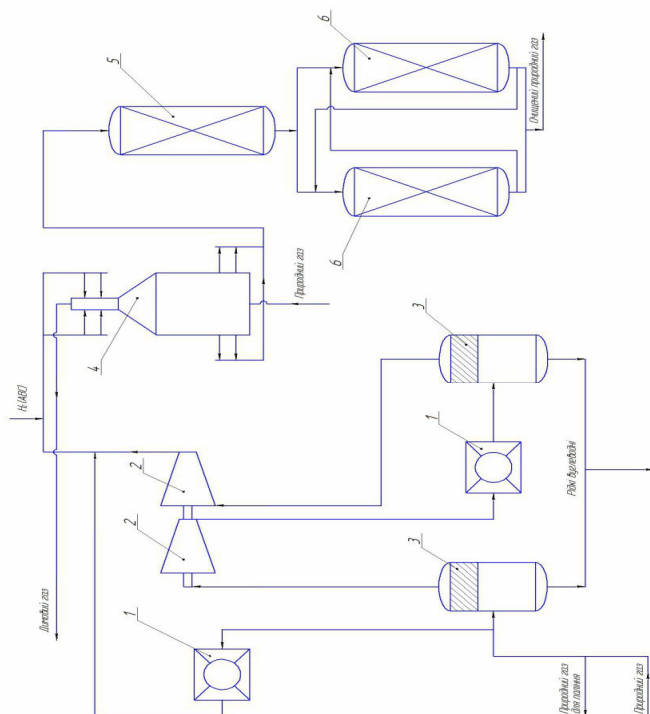
Частина паливного газу підігрівається в теплообміннику 8 і при температурі близько 150 °С подається в склепінні пальники для спалювання в міжтрубному просторі трубчастої печі, потім в додаткові пальники, встановлені в конвективній частині трубчастої печі перед пароперегрівачем 9, і в допоміжні тунельні пальники, встановлені в газоходах радіаційної частини трубчастої печі. Інша частина паливного газу спалюється в вогневому підігрівачі 1, допоміжному котлі 10 і (при пуску агрегату) в топці пускового котла (на схемі не показаний).

Димові гази при температурі 1000-1070 °С з радіаційної камери потрапляють в камеру конвективного теплообміну печі 17 і далі при температурі близько 160 °С викидаються в атмосферу двома димосмоками 6 (на схемі показаний один) через димову трубу. Поживна деаерована хімічно очищена вода при температурі 100 °С нагнітається насосом 28 під тиском 110 атм в економайзер 7 і теплообмінники, що знаходяться у відділеннях

метанування залишкових кількостей CO і CO<sub>2</sub> і синтезу аміаку. Тут вона підігрівается до 300 °С і надходить в парозбірник 13, а потім - у допоміжний котел-утилізатор 10, вбудований в конвективну частина трубчастої печі, в котли-утилізатори 21 і 22, встановлені після шахтного реактора 20, і в котел-утилізатор після конвертора CO першого ступеня (на схемі не показаний).

Насичена пара з котлів-утилізаторів під тиском 106 атм при температурі 314 °С повертається в парозбірник 13, проходить пароперегрівач 9 і під тиском 101 атм при 480 °С надходить на основну турбіну компресора синтез-газу (на схемі не показаний), що працює з протитиском. Частина пари з основної турбіни під тиском 41,5 атм при 370 °С надходить в змішувач 4 для конверсії природного газу в трубчастої печі. Решта пари розподіляється між конденсаційними турбінами і турбінами, які працюють з протитиском.

На наступному рисунку надано вузол очищення природного газу від сірковмісних сполук, який згадується при описі технологічної схеми (рис. 1.1).



1- повітряний холодильник; 2 - компресор; 3 – сепаратор; 4 - вогневий підігрівач; 5 – реактор гідрування; 6 – реактор поглинання

Схема установки очищення природного газу від сполук сірки.

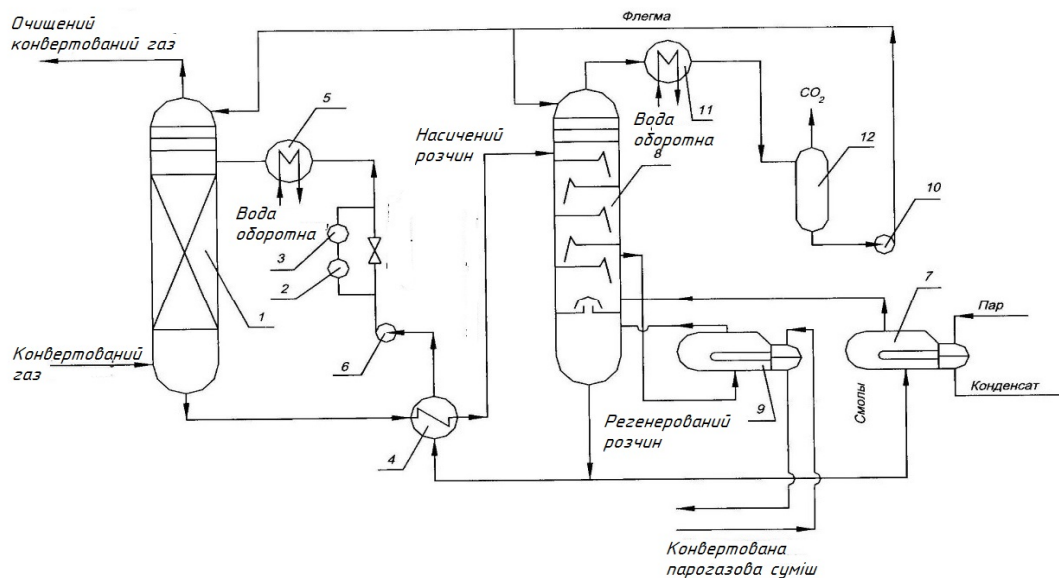
## 1.2 КОНВЕРСІЯ СО

Парогазова суміш після шахтного конвертору і охолодження до температури не вище 400 °С поступає у конвертор 1 оксиду карбону (II) I ступені (рисунок 1.2), де на залізо хромовому каталізаторі СО перетворюється на водень і двооксид карбону до вмісту СО порядку 3 – 4% в перерахунку на сухий газ. Парогазова суміш потім охолоджується у котлі-утилізаторі 2 і підігрівачі неочищеної азотоводневої суміші 9 до температури 200 – 220 °С і поступає на другу ступінь конверсії за участі мідьвмісного каталізатору. Конвертований газ з конвертора 3 оксиду карбону (II) II ступені при температурі не вище 270 °С проходить вузол охолодження конвертованого газу 4, де в результаті впорскування газового конденсату насосами 8 з сепаратора 7 охолоджується до 170 - 190 °С і надходить в кип'ятильники 5 відпрацьованого розчину моноетаноламіну або поташу (див. підрозділ 1.3) і охолоджується до температури не вище 127 °С. Остаточне охолодження конвертованого газу перед абсорбером очищення газу від оксиду карбону (IV) (до температури не вище 85 °С) проводиться в теплообміннику 6, де підігрівається недеаерована живильна вода.

Газовий конденсат, що утворюється при охолодженні газу, відокремлюють від газу в сепараторі 7 і направляють на установку розгону газового конденсату для відгону основної кількості розчинених сполук ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , органічні сполуки – насамперед, метанол, що утворюється на мідьвмісному каталізаторі з СО і  $\text{H}_2$ ) і далі повторно використовують для підживлення котлів-утилізаторів або скидають в каналізацію (в залежності від якості отриманого конденсату). Відпарний газ направляють на спалювання або скидають в атмосферу.



зрошення і тарілки для промивання газу флегмою від парів і бризок МЕА. Теплота для регенерації розчину підводиться з конвертованим газом. Витрата тепла в цих схемах становить 2700-3200 ккал / м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>.



- 1 – абсорбер; 2, 3 – пісчаний та вугільний фільтри; 4 – теплообмінник;  
 5, 11 – водяні холодильники; 6, 10 – насоси; 7 – смолівідділювач;  
 8 – регенератор; 9 – кип'ятильник; 12 – збірник флегми.

Рисунок 1.3 – Схема одноступеневого очищення газу розчином МЕА.

#### Двоступеневе очищення моноетаноламіном

З економічної точки зору вигідні більш складні схеми очищення з розділеними потоками насиченого і регенованого розчину і суміщенням масо-і теплообміну. Такі схеми дозволяють, у порівнянні з однопоточними, зменшити витрату теплоти на регенерацію розчину за рахунок зниження температури парогазової суміші на виході з регенератора і одночасного поліпшення рекуперації теплоти регенованого розчину. На рисунку 1.4 наведено схему, реалізовану в промисловості.

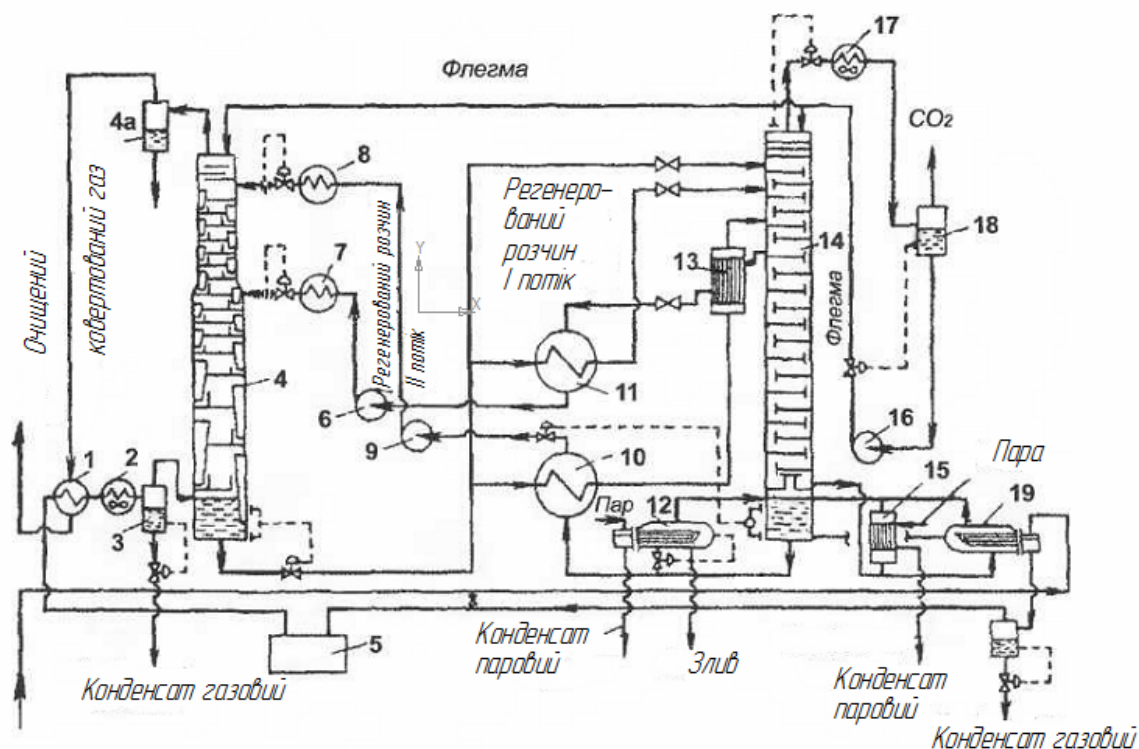
Конвертований газ під тиском 2,75 МПа при температурі 40 °С надходить в абсорбер 4, зрошуваний 20% -ним розчином МЕА. Абсорбція CO<sub>2</sub> здійснюється в абсорбері з багатошаровими сітчастими тарілками, розділеному



на дві секції. Верхня секція, призначена для тонкої очистки газу, зрошується тонкорегенерованим розчином (II потік). У нижню секцію надходить груборегенерований розчин (I потік), який змішується з розчином з верхньої секції абсорбера.

Газ, що містить до 18% CO<sub>2</sub>, проходить спочатку нижню секцію, потім верхню і очищається до залишкового вмісту CO<sub>2</sub> не більше 30-100 ppm. У верхній частині абсорбера газ проходить ковпачкові тарілки, зрошувані флегмою, сепаруючий пристрій, виносний сепаратор 4a і надходить на метанування. Витрата розчину MEA, що надходить на зрошення абсорбера (I і II потоки), а також рівень розчину в абсорбері регулюються автоматично. При досягненні мінімального рівня розчину в абсорбері, відсікний клапан на виході розчину з абсорбера закривається, що виключає можливість попадання конвертованого газу в цикл регенерації розчину.

Насичений до 0,67 моль CO<sub>2</sub> на моль MEA розчин MEA виходить з нижньої секції абсорбера при температурі 57-65 °C і надходить на регенерацію. Розчин розгалужується на три потоки. Верхній потік (близько 10%) спрямовується на верхню тарілку регенератора 14 (холодний байпас), середній потік (45%) нагрівається в теплообміннику 11 до 95-100 °C і надходить в середню частину регенератора. Нижній потік нагрівається в теплообміннику 10 і додатково перегрівається в теплообміннику-випарнику 13 до 104-107 °C і подається в регенератор. Парогазова суміш виходить з регенератора при температурі близько 80 °C, а тонко- і груборегеноваі розчини (відповідно I і II потоки) при температурі 125-127 °C і 110-115 °C надходять в теплообмінник 10,11 і 13. Далі розчини направляються на всмоктування насосів 6 і 9, і, пройшовши холодильники 7 і 8, подаються на абсорбцію. Тепло для регенерації розчину підводиться в паровому 15 і газовому 19 кип'ятильниках.



1 – газовий теплообмінник; 2 – холодильник газу; 3 – сепаратор газового конденсату; 4, 4а – абсорбер з сепаратором; 5 – холодильна установка; 6, 9, 16 – насоси; 7, 8 – повітряні холодильники; 10, 11, 13 – теплообмінники; 12 – смолівідділювач; 14 – регенератор; 15, 19 – кип’ятильники; 17 – холодильник; 18 – збірник флегми.

Рисунок 1.4 - Схема моноетаноламінового очищення газу з розділеними потоками насиченого і регенованого розчинів.

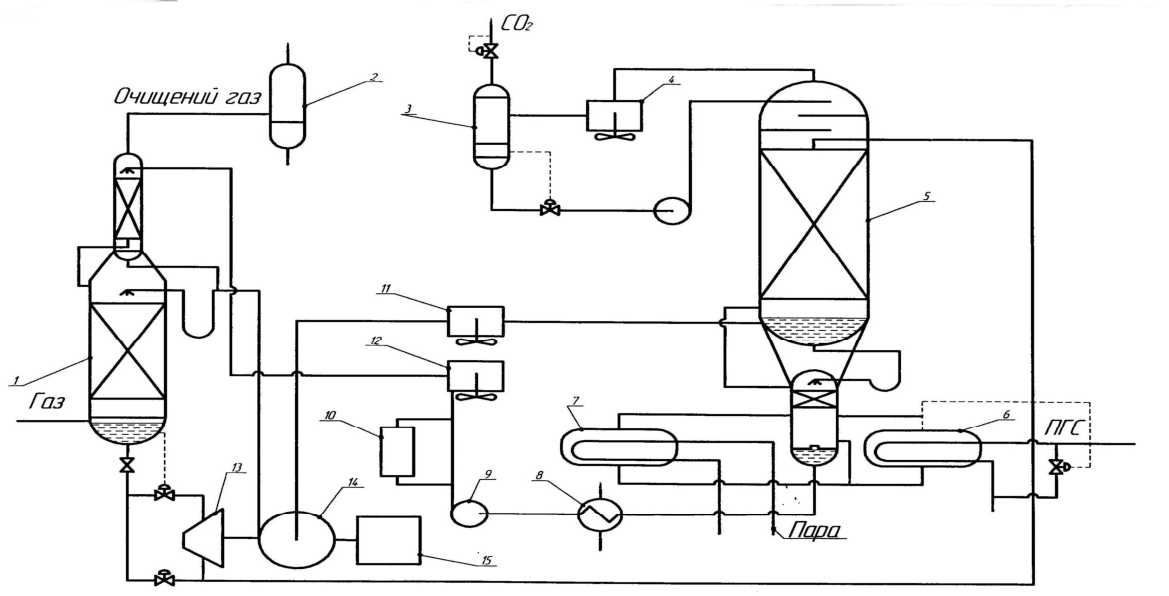
### Очищення раствором поташу

Схема процесу очищення газу від  $\text{CO}_2$  гарячими розчинами поташу, активованими ДЕА, наведена на рисунку 1.5.

Абсорбція здійснюється при тиску 2,79 МПа за двопотоковою схемою. Близько 20% циркулюючого розчину (тонкорегенованого) надходить у верхню частину абсорбера при температурі 70 °С; решту розчину (груборегенований) подається в середню частину абсорбера.

Насичений  $\text{CO}_2$  розчин, що виходить з нижньої частини абсорбера, дроселюється до 0,294 Па і направляється в регенератор. Основна частина розчину (80%) піддається грубій регенерації при 114-115 °С, виводиться із

середньої частини регенератора і надходить в середню частину абсорбера. Менша частина розчину регенерується при 117-119 ° С, охолоджується до 70 ° С і надходить у верхню частину абсорбера. У схемі передбачена безперервна фільтрація близько 2% загальної кількості циркулюючого розчину на активованому вугіллі.



1 – абсорбер; 2, 3 – бризковловлювачі; 4, 11, 12 – повітряні холодильники; 5 – регенератор; 6 – парогазовий кип'ятильник; 7 – паровий кип'ятильник; 8 – підігрівач; 9, 14 – насоси; 10 – фільтр; 13 – турбіна; 15 – електродвигун.

Рисунок 1.5 – Схема очищення газу гарячим розчином поташу.

Кількість газу перед абсорбером регулюється за показаннями витратоміра, рівень розчину в нижній частині абсорбера - кількістю розчину, що подається на турбіну. При досягненні мінімального рівня спрацьовує відсікач, який не допускає прориву газу в турбіну. Кількість тонко і груборегенерованого розчину підтримується відповідними регуляторами. Тиск в регенераторі стабілізується регулятором на видачу оксиду карбону (IV) до споживача. Температура розчину в кубі регенератора регулюється кількістю парогазової суміші, що проходить кип'ятильник. Температури розчинів і оксиду карбону (IV) стабілізуються зміною нахилу лопатей і кількістю працюючих вентиляторів повітряних холодильників.

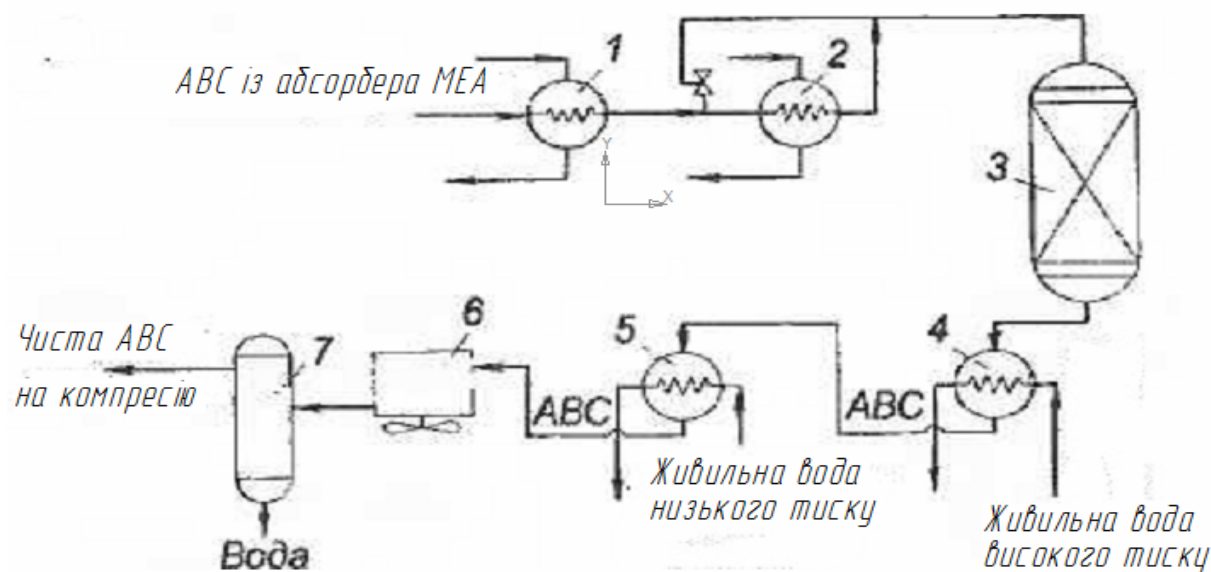
## 1.4 ТОНКЕ ОЧИЩЕННЯ ВІД ОКСИДІВ КАРБОНУ

У сучасному великотоннажному виробництві аміаку потужністю 600 і 1360 т/добу установки метанування розташовуються після апаратів абсорбційної очистки газу від  $\text{CO}_2$ . До складу установки входять метанатор, підігрівачі газу і холодильники. Газ після очищення від  $\text{CO}_2$  проходить сепаратор, де відділяється від крапель абсорбенту, підігрівається в двох послідовно розташованих теплообмінниках і направляється в метанатор. Очищення здійснюється при 320-380 °С, об'ємній швидкості - 4000 год<sup>-1</sup> і тиску 2,4-2,5 МПа. Лінійна швидкість газу в апараті становить 0,3-0,4 м/с. Залишкова концентрація оксидів карбону не перевищує 20 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Зазначена вище об'ємна швидкість не є граничною, каталізatori можуть працювати і при більш високому навантаженні (особливо каталізатор ТО-2). Для підігріву газу до температури реакції (280-310 °С) в теплообмінниках використовують різні теплоносії.

За технологічною схемою агрегату потужністю 1360 т/добу, (рисунок 1.6) неочищена азотоводнева суміш, спочатку нагрівається в підігрівачі 1 до 97 °С за рахунок тепла конвертованій парогазової суміші, що пройшла водноаміачну абсорбційно-холодильну установку, потім в апараті 2 - теплом конвертованого газу, очищеного від СО в низькотемпературному конверторі оксиду карбону.

Теплота очищеного газу після метанатору використовується для підігріву води. В цьому випадку очищена азотоводнева суміш з метанатора 3 поступає в холодильник 4 при температурі 350 °С. Тут вона охолоджується до 118 °С деаерованою живильною водою високого тиску, що спрямовується в парові котли ( $P = 10,5$  МПа). При цьому вода нагрівається до 288 °С. Далі газ надходить в холодильник 5, де охолоджується до 57 °С, віддаючи тепло недеаерованій живильній воді низького тиску, що нагрівається до 50 °С. Остаточна азотоводнева суміш охолоджується в апараті повітряного охолодження 6 (до 43 °С), надходить далі в відділювач вологи 7.



1, 2 – підігрівачі; 3 – метанатор; 4 – холодильники; 5 – сепаратор; 6 – апарат повітряного охолодження; 7 – вологовідділювач.

Рисунок 1.6 – Технологічна схема метанування.

Після відділення газового конденсату газ подається на турбокомпресор для стискування азотоводневої суміші.

## 1.5 НОВІ ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ ВИРОБНИЦТВА АМІАКУ

### 1.5.1 ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ПРОЦЕСУ AMV

Для нових заводів розроблені комплексні процеси, які включають згадані вище та інші енергозберігаючі удосконалення, які важко впровадити в уже існуючі заводи. Як приклад можна привести процес Braun Puzifier, який в даний час використовується на декількох великих заводах, а також, процес AMV, запропонований фірмою "ICI", який впроваджено в експлуатацію потужністю 1120 т/добу на підприємстві Cilinc.

В процесі Braun Puzifier первинний риформінг навмисно працює в менш жорстких умовах, ніж на звичайному заводі. Парогазова конверсія проводиться не до 8÷10% вмісту метану, а набагато вище. Це дає можливість економити

паливо для обігріву печі. Для того, щоб забезпечити конверсію великої кількості метану у вторинному риформінгу, в реактор подається додаткова кількість повітря (більше стехіометричних умов) по азоту. Надмірний азот видаляється разом з аргоном, метаном та іншими інертними домішками в кріогенній системі безпосередньо перед компресором синтез-газу. Рівень інертів в контурі синтезу, таким чином, набагато нижче, ніж на звичайному заводі, і продувний газ знову циркулює в кріогенній системі. Для компенсації низької утилізації тепла компресор технологічного повітря має привід від газової турбіни, що працює на збідненої суміші, причому гарячий вихлоп цієї турбіни використовується для попереднього підігріву первинного повітря для пальників печі первинного риформінгу.

В процесі AMV подібним же чином знижують навмисно ступінь конверсії метану на стадії первинного риформінгу, за цей рахунок перевантажують вторинний риформінг по метану і отримують конвертований газ зі понад стехіометричною часткою азоту через подачу додаткової кількості повітря. Надмірний азот і інертні гази видаляються в звичайній кріогенній установці системи видалення продувного газу. Є ще одна особливість, яка відрізняє цей процес від традиційного. Близько половини необхідної технологічної пари виробляється шляхом випаровування повторно використовуваного технологічного конденсату (витягнутого з конвертованого газу після конверсії CO) безпосередньо в сировинний газ риформінгу в сатураторі. Важливою особливістю такого нововведення є усунення рідких відходів. Контур синтезу працює при низькому тиску - 85 бар, що дає можливість використовувати одноступінчатий компресор синтез-газу. Незвичайним є і те, що компресор свіжого синтез-газу і компресор рециркуляції газу є окремими машинами, і кожна з них приводиться в рух електрикою, використовуючи струм, що виробляється генератором. Генератор встановлений на приводі повітряного компресора, який сам приводиться в рух паровою турбіною. Установка

генератора дає можливість забезпечити електроживлення для всіх приводів установки, якщо пар високого тиску не видається за межі установки.

### **1.5.2 ТЕХНОЛОГІЯ TOPSOE ВИРОБНИЦТВА АМІАКУ З НИЗЬКИМ ЕНЕРГОСПОЖИВАННЯМ.**

Технологія Topsое виробництва аміаку включає добре відому схему: знесірчення, первинний і вторинний риформінг природного газу, двоступеневу конверсію CO, видалення оксид карбону (IV), метанування, компресію, синтез аміаку і виділення продукту.

На рисунку 1.7 зображена технологічна схема, що ілюструє деякі нові розробки, які включають:

1. Предриформінг природного газу та нафти;
2. Повітряний компресор, що приводиться в дію газовою турбіною зі встановленим під ним котлом;
3. Пальник з форсунками для печі вторинного риформінгу;
4. Метанування при високому тиску;
5. Виключення зі схеми пароперегрівача після печі первинного риформінгу;
6. Пароперегрівач після СТК і в циклі синтезу;
7. Колону синтезу S-250;
8. Колону S-50 з "гарячої стіною";
9. Установку сполученого виробництва аміаку і метанолу.

Технологія Topsое виробництва аміаку з низьким енергоспоживанням досить гнучка і може бути пристосована до конкретних потреб такого проекту. Вона може використовуватися в тих випадках, коли необхідно забезпечити максимальну витрату природного газу, взагалі для зниження витрати енергії.

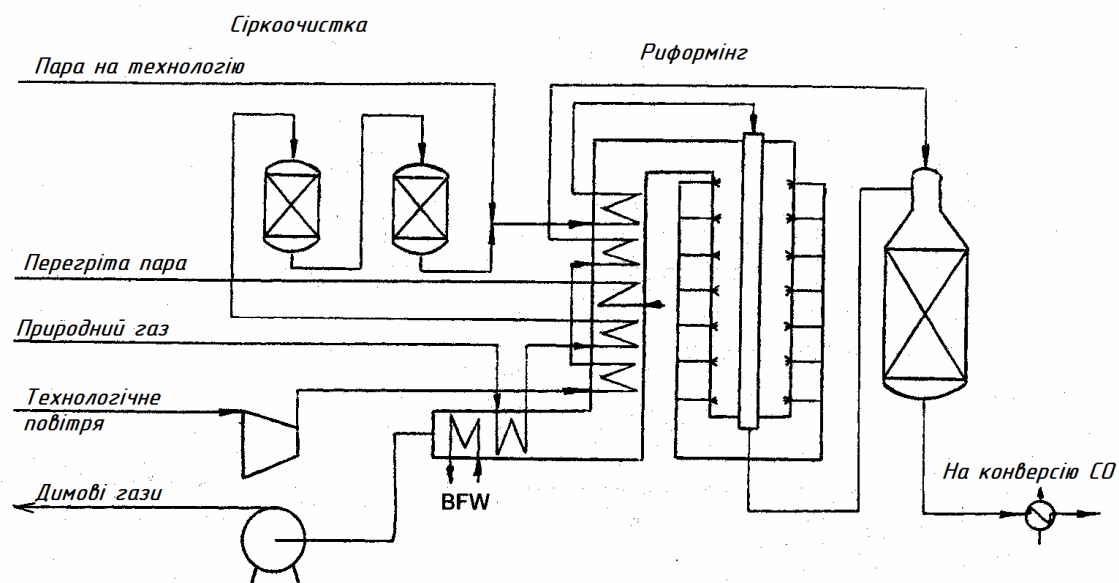


Рисунок 1.7 – Технологія Topsoe. Гідрування і риформінг.

Схема системи підготовки газу представлена на рисунку 1.8.

У відділеннях знесірчення і риформінгу вуглеводневу сировину змішується з рециркулюючим воднем, а видалення сірки відбувається в процесі гідрогенізації і адсорбції на оксиді цинку. Очищену сировину подають до відділення риформінгу, де з нього при реакції з парою і повітрям отримують синтез-газ. Теплота, отримана при рекуперації в відділенні риформінгу, використовується для підігріву технологічних потоків, а також для отримання перегрітої пари і підігріву живильної води для котла. Після вторинного риформінгу технологічний газ охолоджується в котлі до температури входу в реактор СТК СО.

Прериформінг. Адіабатичний прериформінг може застосовуватися для парового риформінгу вуглеводневої сировини, включаючи широкий спектр його різновидів - від природного газу до важкої нафти. Процес проводиться в адіабатичному реакторі зі стаціонарним шаром каталізатора, який встановлюється до печі первинного риформінгу. У реакторі прериформінгу всі вищі вуглеводні повністю перетворюються в суміш оксид карбону (II), водню і



метану. За цією ендотермічної реакцією слідує екзотермічні реакції метанування і конверсії CO, які забезпечують хімічну рівновагу між оксидами карбону, метану, водню і води. В цілому реакція є ендотермічною в разі використання в якості сировини природного газу, а в разі використання нафти вона стає слабо екзотермічною.

Останнім часом інтерес до використання прериформінгу на аміачних агрегатах істотно виріс. На нових агрегатах прериформінг використовується, якщо існує ембарго на експорт пару, для вирішення проблем, пов'язаних з непостійним складом сировини, а також для додаткового захисту від сірки каталізатора первинного риформінгу.

На рисунку 1.9 показано кращу схему, яка може бути використана як на вже працюючому, так і на новому агрегаті. В результаті розігріву сировини після реактора прериформінгу до  $650^{\circ}\text{C}$  витрата тепла в трубчастій печі риформінгу знижується на 25%.

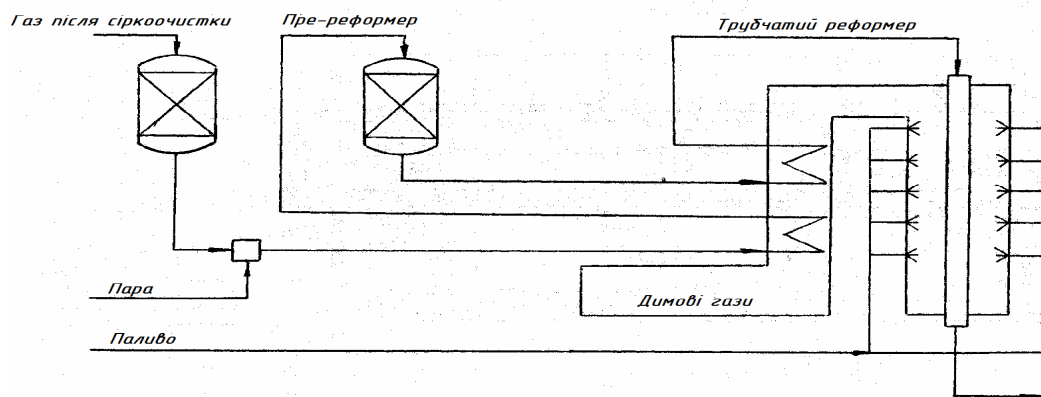


Рисунок 1.8 – Схема прериформінгу.

### 1.5.3 УСТАНОВКА СИНТЕЗУ АМІАКУ ПОТУЖНІСТЮ 1850 Т/ДОБУ. ПРОЕКТ ФІРМИ "KELLOGG"

Опис технології виробництва (рисунок 1.9).

Технологія виробництва аміаку ґрунтується на системі конверсії з теплообміном фірми "Kellogg" (KRES) і передовому аміачному технологічному процесі фірми "Kellogg" (КААР), які ліцензовані фірмою М.В.Келлогг.

Технологія включає конверсію природного газу під високим тиском з теплообміном в поєднанні з контуром синтезу низького тиску, заснованому на високоактивні, що не містить заліза каталізаторі синтезу аміаку. Процес складається з наступних стадій і систем:

- Підготовка сирого синтез-газу;
- Очищення синтез-газу;
- Компримування синтез-газу і синтез аміаку;
- Система охолодження аміаку;
- Відпарна колона високого тиску для технологічного конденсату.

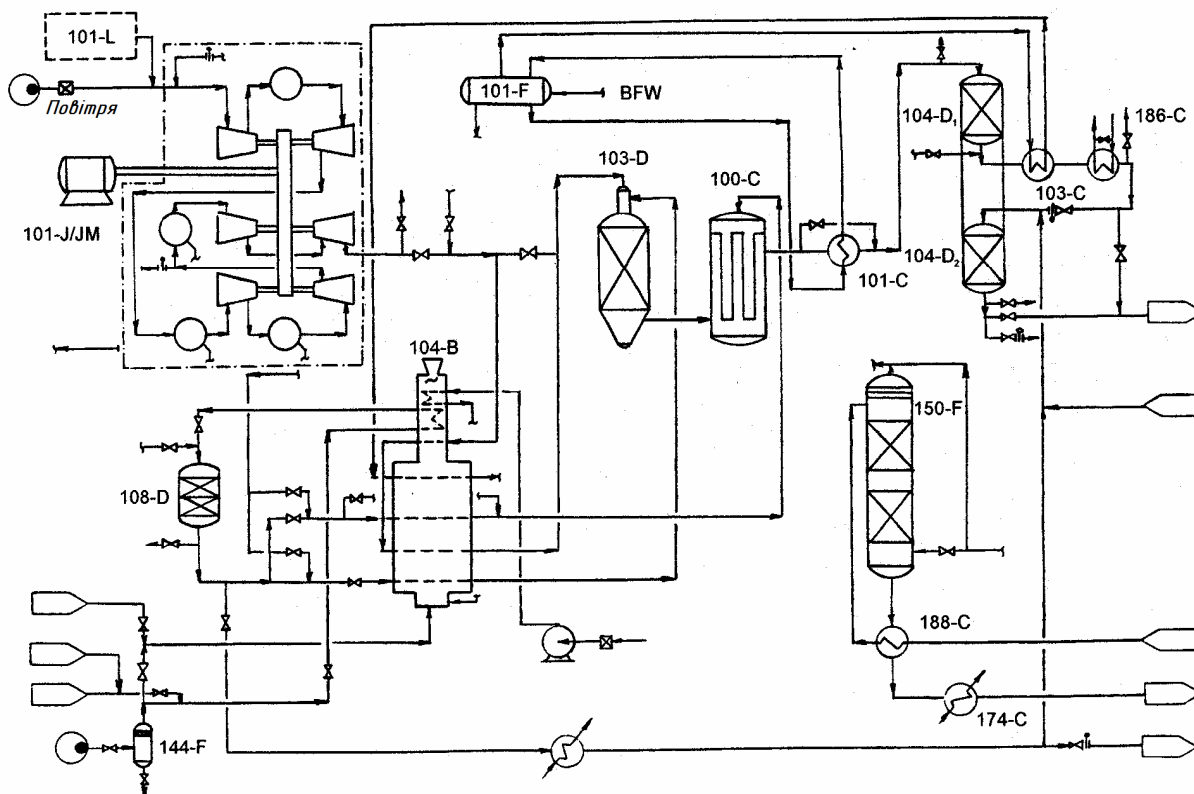
#### *Підготовка сирого синтез-газу*

Сирий синтез-газ виробляється з природного газу в чотири основні етапи:

- Стиснення, підігрів і знесірчення природного газу;
- Парова конверсія вуглеводневої сировини в конверторі-теплообміннику;
- Парова конверсія вуглеводневої сировини в автотермічному конверторі з подачею необхідної кількості повітря для забезпечення необхідної кількості азоту для синтезу аміаку;
- Конверсія оксид карбону (II) в отриманому синтез-газі та генерування пари до стадії конверсії CO.

Природний газ приймається на вході в установку і витрачається в якості сировини і палива. Спочатку газ проходить стадію очищення, що знаходиться за межами установки аміаку, де видаляються попутні зважені тверді частинки і краплі. Після очищення природний газ стискається, проходить вхідний сепаратор *144-F* і подається на очищення від сірки після підігріву в технологічному підігрівачі *104-B*.

Очищена від сірки сировина потім розділяється на два потоки, причому 70% потоку прямує в автотермічний риформінг *103-D*, а залишок - в риформінг з теплообмінником *100-C*. Кожен вхідний потік змішується з парою середнього тиску, частина якої раніше використовувалася для відпарювання технологічного конденсату. Кількість пари, змішуваної з сировиною така, щоб загальна кількість пари, включаючи пару, додану в збагачене повітря і додану безпосередньо в очищений від сірки газ, підтримувала б співвідношення пар: вуглець на рівні близько 3,6: 1.



144-F – сепаратор; 104-B – підігрівач; 103-D – автотермічний реактор;  
 100-C – реактор з теплообмінником; 101-J/JM – компресор;  
 101-C – котел-утилізатор; 104-D1, 104-D2 – конвертори оксид карбону (II);  
 103-C, 123-C, 131-C – теплообмінник

Рисунок 1.9 – Очищення від сірковмісних сполук, риформінг, конверсія CO.

Потоки поданої суміші (суміш пари з газом) направляються і в автотермічний конвертор *103-D*, і в конвертор з теплообмінником *100-C*, попередньо підігрітими в технологічному нагрівачі *104-B*.

Підігріта сировина для автотермічного реактора змішується з збагаченим повітрям, що містить близько 29% кисню (по сухому повітря), для забезпечення стехіометричного співвідношення азот: водень в циклі синтезу аміаку. Ці два потоки змішуються в камері змішування (порція) автотермічного реактора. Теплота, що виділяється при частковому окисленні сировини, забезпечує необхідне надходження енергії для реакції конверсії. Добутий газ після горіння проходить вниз, крізь шар нікелевого каталізатора конверсії.

Збагачене киснем повітря, що подається в автотермічний конвертор, виходить змішуванням навколишнього повітря з газоподібним киснем, що

виробляється установкою розділення повітря. Як установки розділення повітря можуть застосовуватися як кріогенні установки, так і мембранні. Збагачене повітря стискається повітряним компресором *101-J/JM* і підігрівається в технологічному нагрівачі *104-B*. Пара середнього тиску безперервно подається в збагачене повітря у вхідний патрубок змішувачів підігрівача *104-B*, щоб забезпечити сталість потоку в разі аварійної зупинки повітряного компресора.

Газова сировина, що подається в реактор з теплообмінником *100-C*, змішується з додатковою кількістю пари середнього тиску і проходить через трубки з відкритим кінцем конвертуючого теплообмінника. Ці трубки заповнені нікелевим каталізатором конверсії. Конвертований газ на виході з трубок змішується з газом, що вийшов з автотермічного конвертора. Змішаний потік проходить через міжтрубний простір риформінг-теплообмінника, забезпечуючи надходження тепла для реакції конверсії в трубках.

Газ на виході з риформінг-теплообмінника охолоджується з утворенням пари високого тиску в котлі-утилізатори конвертованого газу *101-C*. Перегрів пари високого тиску проводиться в змішувачах перегріву пари технологічного нагрівача *104-B*.

Після генератора пари високого тиску *101-C* потік проходить через високо- *104-D1* і низько- *104-D2* температурний конвертори оксид карбону (II). На цьому етапі CO реагує з парою, утворюючи рівну кількість водню і оксид карбону (IV). Реакція конверсії є оборотною і екзотермічною. Швидкість реакції збільшується зі збільшенням температури, а ступінь конверсії - при зменшенні. Передбачаються дві стадії конверсії з проміжним перегрівом пари високого тиску в теплообміннику *103-C* і підігрівом живильної води котла в теплообмінниках *123-C*, *131-C* (*186-C*), розташованих між двома реакторами *104-D1* і *104-D2* для регулювання температури газу на вході в реактор *104-D2*.

Два реактора конверсії, з одним шаром каталізатора кожен, встановлені один на одному вертикально для економії займаного місця і витрат. Потік технологічного газу надходить зверху вниз через шари каталізатора. У кожному

конверторі використовується свій каталізатор, кожен каталізатор має свої особливі переваги. Відносно дешевий і довговічний залізооксидний каталізатор виробляє основну частину конверсії. Більш детально визначений рівноважний стан в низькотемпературному конверторі (НТК), що досягається на мідному каталізаторі, дозволяє значно скоротити витрату пари на повну конверсію СО.

Потік газу, що виходить з НТК, забезпечує все споживання енергії в системі очищення від  $\text{CO}_2$  за рахунок теплообміну в теплообміннику *105-C*. Теплота, яка відходить з газами, що покидають НТК, використовується для виробництва пари низького тиску і для підігріву живильної води котла-утилізатора в теплообміннику *106-C*. Вода, сконденсована в цих теплообмінниках, відділяється від газу в нижній частині сепаратора сирого газу *102-F1* (рисунок 1.11).

Технологічний конденсат з сепаратора сирого газу *102-F1* подається у відпарну колону *150-G* для видалення розчинених газів і побічних продуктів реакції парової конверсії СО, щоб знову використовувати воду для підживлення котла-утилізатора.

#### Очищення синтез-газу

Сирий синтез-газ направляється на очищення від оксид карбону (IV) розчином метилдіетаноламіном – МДЕА (рисунок 1.10).

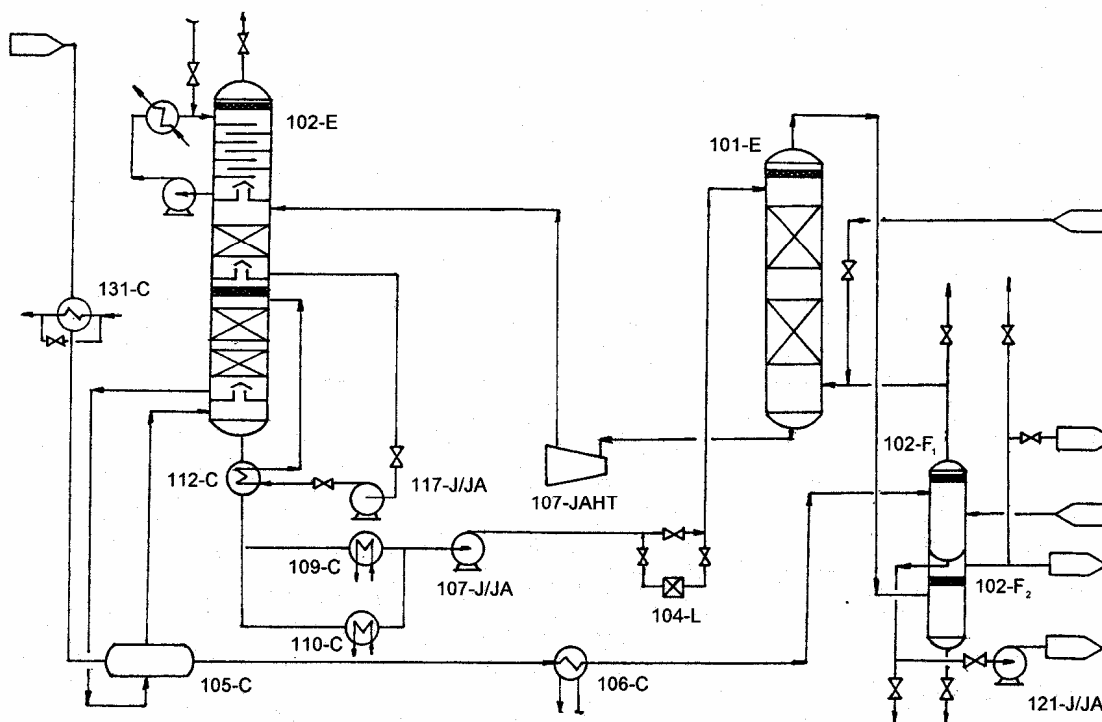


Рисунок 1.10 – Видалення  $\text{CO}_2$  розчином МДЕА.

Очищення конвертованого газу засновано на технології використання активованого пиперазіном розчину аМДЕА. Тонке очищення від залишкового вмісту  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  здійснюється на стадії метанування. Технологія із застосуванням активованого аМДЕА розроблена фірмою "BASF".

Необроблений синтез-газ надходить в нижню частину абсорбера  $\text{CO}_2$  101-E і контактує протитоком з "бідним" розчином аМДЕА по насадці. Газ, що виходить зверху абсорбера 101-E, містить приблизно 500 ppm об.  $\text{CO}_2$  (по сухому газу), в барабані-сепараторі верху абсорбера 102-F2 звільняється від винесеної рідини.

Насичений розчин аМДЕА з нижньої частини абсорбера регенерується, проходячи через етап зниження тиску на гідравлічній турбіні 107-JHT, за якою іде десорбція  $\text{CO}_2$  в регенераторі 102-E.

Десорбер  $\text{CO}_2$  виконаний у вигляді трьох секцій, нагорі знаходиться секція кипіння під низьким тиском, внизу-секція відпарювання. Насичений розчин аМДЕА з абсорбера  $\text{CO}_2$  надходить в секцію кипіння низького тиску,

даючи  $\text{CO}_2$ , що виділився при зниженні тиску, легко покинути розчин. Розчин перетікає вниз через насадки колони. Насос "нарівбідного" розчину *117-J/JA* перекачує розчин з секції кипіння низького тиску в верхню частину секції відпарювання через теплообмінник для "бідного" /"напівбідного" розчину *112-C*, який утилізує теплоту "бідного" розчину, що виходить знизу десорбера. Секція відпарювання працює при температурі близько  $110^\circ\text{C}$  під тиском  $1,34 \text{ кгс/см}^2$  абс. Теплота, необхідна для кипіння розчину аМДЕА забезпечується газами, що покидають НТК (газовий кип'ятильник *105-C*).

"Бідний" розчин, відібраний знизу десорбера, охолоджується до  $50^\circ\text{C}$  в теплообміннику для "бідного" розчину живильної води котла-утилізатора *103-C* і в холодильнику "бідного" розчину *112-C*. Охолоджений розчин перекачується насосами "бідного" розчину аМДЕА *107-JA/JB/JC* на верх абсорбера.

Верхня частина десорбера  $\text{CO}_2$  оснащена тарілками для промивання і охолодження одержуваного  $\text{CO}_2$  до  $38^\circ\text{C}$  перед тим, як він покине апарат. Поживна вода додається в циркуляційний потік системи видалення  $\text{CO}_2$ , який перекачується загартовуючим насосом десорбера  $\text{CO}_2$  *106-J / JA* і охолоджується в загартовуючому холодильнику десорбера  $\text{CO}_2$  *107-C*.

В технології аМДЕА циркулює водний розчин МДЕА, що містить "активатор", номінальний 40% еквіваленту аміну. Цей розчин хімічно пов'язує  $\text{CO}_2$  з технологічного газу, а інші компоненти газу - незначно. У розчин додаються присадки для придушення утворення піни.

Очищений синтез-газ по виходу з абсорбера  $\text{CO}_2$  підігрівається до  $320^\circ\text{C}$  газами, що покидають метанатор, в теплообміннику для вхідних / вихідних газів метанатора.

Метанатор містить шар нікелевого каталізатора, на якому відбувається реакція  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$  з воднем, що дає метан і воду. Загальна кількість оксидів карбону, які покидають метанатор, менше 5 ppm об. Реакції метанування високоекзотермічні, через що температура синтез-газу підвищується від  $320^\circ\text{C}$  на вході до  $340^\circ\text{C}$  на виході з метанатору.

## 2 ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗІВ ВІД СПОЛУК СІРКИ

### 2.1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Вуглеводневі гази різних родовищ, крім сірководню можуть містити сірковуглець  $\text{CS}_2$ , сіркооксид вуглецю  $\text{COS}$ , тіофен  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ , меркаптани  $\text{RSH}$ . Загальна кількість сірчистих домішок коливається від 0 до  $1000 \text{ мг/м}^3$  (в перерахунку на сірку). При відсутності або незначному вмісті сполук сірки природні гази одорують, тобто вводять в них при транспортуванні домішки, що пахнуть. Зазвичай одорантом служить суміш 95% етилмеркаптану  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  і п'яти відсотків дисульфиду  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ , сумарний вміст яких не перевищує  $16 \text{ мг/м}^3$ .

При каталітичній переробці природного газу виникає необхідність тонкого очищення його від сполук сірки. Допустимий вміст сірки в газі, що спрямовується на каталітичну конверсію вуглеводнів, становить  $2\text{-}3 \text{ мг/м}^3$ . Ще більш жорсткі вимоги пред'являються до конвертованого газу, що надходить на низькотемпературний каталізатор конверсії оксиду карбону (II). Вміст сірки в такому газі допускається не більше  $0,1 \text{ мг/м}^3$ .

Очищення природних газів від сірководню, меркаптанів і сірковуглецю технічно не представляє значних труднощів, так як при підвищених температурах ( $520\text{-}690 \text{ K}$ ) ці домішки добре адсорбуються на твердих поглиначів, отриманих на основі оксиду цинку. Виділення сіркоорганічних сполук здійснюється важче і для тонкої очистки процес слід проводити в кілька стадій.

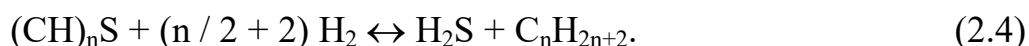
Відомо основні методи очищення газів від органічної сірки:

- Хемосорбція оксидом цинку з попередніми гідруванням на кобальт-молібденових каталізаторах;
- Адсорбція на синтетичних цеолітах;
- Сорбція рідкими поглиначами.



Очищення за першим методом здійснюють при підвищеній температурі. Другий і третій методи здійснюють при температурі навколишнього середовища.

Присутні в очищеному газоподібному вуглеводні домішки органічної сірки у вигляді COS, CS<sub>2</sub> або меркаптанів можуть поглинатися активованим вугіллям або оксидом цинку з високорозвиненою питомою поверхнею. Однак при цьому можна отримати очищений газ з вмістом сірки 0,5 мг /м<sup>3</sup>. Тому сірчисті сполуки, що знаходяться в природному газі в вигляді меркаптанів, сульфідів, тіоефірів і т.д., перед хемосорбційним поглинанням необхідно піддавати каталітичному гідруванню за реакціями:



Каталітичні реакції гідрування сірчистих домішок проводять з метою утворення сірководню і органічних сполук, які не містять сірки і можуть в подальшій переробці використовуватися як вуглеводнева сировина. Реакції гідрування протікають майже на 100% в широкому інтервалі температур. Найбільш ускладнює утворення сірководню при гідруванні тіофенів; наявність в газі сірководню знижує ефективність перетворення сполук.

Процес гідрування сіркоорганічних домішок здійснюється при додаванні в природний газ водню або азотоводневої суміші в кількості 3-10%. Найбільш ефективними є кобальт-молібденові (50% CoO, 15% MoO<sub>3</sub>) і нікель-молібденові (10% NiO, 10: MoO<sub>3</sub>) каталізатори, нанесені на оксид алюмінію.

Активний стан каталітичної системи досягається після активації сульфидування оксидних сполук, тобто перехід оксидних форм каталізатору у сульфідні. Умови експлуатації цих сполук такі: температурний інтервал 570-670 К як при атмосферному, так і при підвищеному тиску (до 3,92 МПа), об'ємна швидкість 1000 - 5000 год<sup>-1</sup>.

Другою стадією очищення природних газів від сірки є адсорбція домішок неорганічний сірчистих сполук, в першу чергу сірководню, на твердих поглиначах. Процес хемосорбції сірчистих домішок протікає на сорбентах, що містять оксид цинку, де основні реакції протікають за схемою:



Термодинамічні дані зміни констант рівноваги реакцій (1.5) - (1.7) в температурному інтервалі 470 - 870 К показують, що взаємодія сірчистих сполук з оксидом цинку фактично є незворотними, а тому існує можливість достатньо повного очищення газу від цих домішок.

Утворений сульфід цинку, як і оксид, в відновної середовищі стабільний, при температурах до 1070 К термічна дисоціація і відновлення їх не спостерігається. Оксиди вуглецю не взаємодіють з оксидними сполуками цинку, однак процес поглинання сірки при наявності парів води сповільнюється.

Широке промислове застосування мають два типи сіркопоглиначів на основі цинку: ГІАП-10, що містить тільки оксид цинку, і ГІАП-10-2, до складу якого, крім оксиду цинку, входить до 10% (мас.) Оксиду купруму (II). Введення в сорбент сполук міді дозволило знизити температуру процесу очищення від 670 до 470-550 К. При цьому об'ємна швидкість газу для повного очищення зберігається рівною  $1000 \text{ год}^{-1}$  і сірковмісність - не менше 15% (мас.) загальної маси сорбенту. Для більш повного використання поглинача очищення проводять в двох послідовно розташованих апаратах.

Усе більше практичне застосування знаходять адсорбційні способи очищення з використанням цеолітів. Метод адсорбції домішок на синтетичних цеолітах ґрунтується на зворотній сорбції сполук сірки з газу з подальшою регенерацією поглиначів пропусканням водяної пари, повітря, очищеного газу або інших агентів при підвищеній температурі, а саме 420 - 620 К.

Висока ефективність очищення газу від сіркоорганічних сполук досягається при вживанні рідкого абсорбенту М-метилпіролідону під тиском 0,7-7,0 МПа та при температурі 300-310 К. Відпрацьований абсорбент регенерують, знижуючи тиск до 0,1-0,3 МПа та обробляючи водяною парою при температурі 380-420 К.

## 2.2 РОЗРАХУНОК МАТЕРІАЛЬНОГО БАЛАНСУ ОЧИЩЕННЯ

*Мета розрахунку: складання матеріального балансу, процесу очищення природного газу від сірковмісних сполук.*

### Вихідні дані

Продуктивність одного агрегату,  $Q - 1500 \text{ т NH}_3/\text{добу}$ ;

Витрата природного газу (ПГ) на технологічний процес,  $R - 650 \text{ нм}^3/\text{т NH}_3$ ;

Сумарна концентрація сполук сірки в природному газі,  $C_{\text{сполS}} - 55 \text{ мг S/нм}^3$ ;

Концентрація  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  в ПГ в перерахунку на S,  $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}} - 20 \text{ мг S/нм}^3$ ;

Концентрація COS в ПГ в перерахунку на S,  $C_{\text{COS}} - 20 \text{ мг S/нм}^3$ ;

Концентрація  $\text{CS}_2$  в ПГ в перерахунку на S,  $C_{\text{CS}_2} - 15 \text{ мг S/нм}^3$ ;

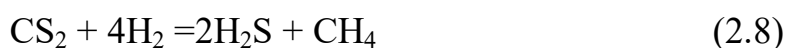
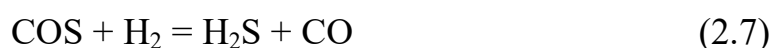
Концентрація  $\text{H}_2\text{S}$  в ПГ в перерахунку на S після адсорбції,  $C_{\text{H}_2\text{S}} - 0,5 \text{ мг S/нм}^3$

Об'ємні відсотки сполук в природному газі наведено в таблиці 1.1

Таблиця 2.1 - Об'ємні відсотки сполук в природному газі

Компонент	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$
Об'ємний відсоток, %	93,70	3,20	1,14	0,32	0,11	1,45	0,08

Першою стадією очищення природного газу є очищення від органічних сполук сірки каталітичним гідруванням за реакціями:



### Молярні маси компонентів:

Компонент	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	COS	CS <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
Молярна маса $M_i$ , кг/кмоль	16	30	44	58	72	28	44	62	60	76	2	34

1) Витрата технологічного природного газу,  $\text{нм}^3/\text{год.}$ :

$$R_p = R \cdot Q / 24;$$

де  $R$  – витрата природного газу на технологічний процес,  $\text{нм}^3/\text{т NH}_3$ ;  $Q$  – продуктивність одного агрегату, т аміаку/добу:

$$R_p = \frac{650 \cdot 1500}{24} = 40625$$

2) Витрата кожного компоненту в природному газі з урахуванням їх об'ємних відсотків і молярних мас:

$$V_i = \frac{R_p \cdot C_i}{100}, \frac{\text{нм}^3}{\text{год}};$$

$$m_i = \frac{V_i \cdot M_i}{22,4} = \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

де  $C_i$  – об'ємні відсотки сполук в природному газі, %.;  $V_i$  – витрата кожного компоненту в природному газі,  $\text{нм}^3/\text{год}$ ;  $M_i$  – молярна маса компоненту,  $\text{кг/кмоль}$ .

3) Сумарна витрата сірки та витрат сірки за відповідними компонентами:

$$m_{\text{снолS}} = \frac{C_{\text{снолS}} \cdot R_p}{10^6} = \frac{55 \cdot 40625}{10^6} = 2,2344 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

$$m_{S_{C_2H_5SH}} = \frac{C_{C_2H_5SH} \cdot R_p}{10^6} = \frac{20 \cdot 40625}{10^6} = 0,8125 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

$$m_{S_{COS}} = \frac{C_{COS} \cdot R_p}{10^6} = \frac{20 \cdot 40625}{10^6} = 0,8125 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

$$m_{S_{CS_2}} = \frac{C_{CS_2} \cdot R_p}{10^6} = \frac{15 \cdot 40625}{10^6} = 0,609 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

$$m_{H_2S} = \frac{C_{H_2S} \cdot R_p}{10^6} = \frac{0,5 \cdot 40625}{10^6} = 0,02 \frac{\text{кг}}{\text{год}}.$$

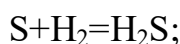
4) Витрата азотоводневої суміші АВС на технологічний процес,  $\frac{\text{нм}^3}{\text{год}}$ :

$$V_{ABC} = \frac{R_{ABC} \cdot R_p}{100},$$

де  $R_{ABC} = 10\%$  від витрати природного газу.

Для подальших розрахунків прийняти наступний склад ABC: 69% водню, 22% азоту, інертні гази (аргон і метан) – решта. Прийняти густину ABC рівній  $0,38 \text{ кг/м}^3$ .

5) Витрата  $\text{H}_2$  на гідрування органічних сполук сірки згідно наступної реакції:



$$\sum m_{\text{H}_2} = \frac{\sum m_s \cdot M_{\text{H}_2}}{M_s} = \frac{2,2344 \cdot 2}{32} = 0,14 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

6) Сумарна витрата  $\text{H}_2$  на гідрування:

$$\sum V_{\text{H}_2} = \frac{0,14 \cdot 22,4}{2} = 1,568 \frac{\text{нм}^3}{\text{год}}.$$

7) Витрата  $\text{H}_2\text{S}$  по стехіометрії реакції:

$$\sum m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{\sum m_s \cdot M_{\text{H}_2\text{S}}}{M_s} = \frac{2,2344 \cdot 34}{32} = 2,374 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

де,  $m_i$  – маса сірковмісної сполуки, що відновлюється воднем,  $\text{кг/год}$ .

8) Сумарна витрата  $\text{H}_2\text{S}$  :

$$\sum V_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{2,374 \cdot 22,4}{34} = 1,564 \frac{\text{нм}^3}{\text{год}}.$$

9) Витратами  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  і  $\text{CH}_4$ , що утворились за реакціями (2.6 – 2.8) нехтуємо як такими, що не впливають значно на перебіг наступної стадії конверсії природного газу.

Уточнюючий розрахунок витрати  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  і  $\text{CH}_4$ , що утворились за реакціями (2.6 – 2.8), можна провести, перерахувавши вміст сірки на вміст відповідних сірковмісних сполук через молярні маси. Далі знайти кількість утворених  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  і  $\text{CH}_4$  за стехіометрією реакцій (2.6 – 2.8).

Розрахунок сумарних витрат  $C_2H_6$  та  $CH_4$  проводиться з урахуванням їх початкової кількості.

10) Розрахунок витрати АВС, що не прореагувала,  $\frac{нм^3}{год}$ :

$$V_{ABC}^{непр.} = V_{ABC} - \sum V_{H_2} = 4062,5 - 1,568 = 4060,932;$$

де  $V_{ABC}$  – витрата азотоводневої суміші на технологічний процес,  $нм^3/год$ ;  
 $\sum V_{H_2}$  - сумарна витрата  $H_2$  на гідрування.

Розрахувати масу АВС, що не вступила в реакції  $m_{ABC}^{непр}$ .

Матеріальний баланс очищення природного газу від органічних сполук сірки каталітичним гідруванням наведено в таблиці 2.2.

Таблица 2.2 – Матеріальний баланс очищення ПГ від органічної S

Прихід					Витрата				
	кг /год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.		кг /год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
CH <sub>4</sub>	$m_{CH_4}$		$V_{CH_4}$		CH <sub>4</sub>	$m_{CH_4}^k$		$V_{CH_4}^k$	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$m_{C_2H_6}$		$V_{C_2H_6}$		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$m_{C_2H_6}^k$		$V_{C_2H_6}^k$	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$m_{C_3H_8}$		$V_{C_3H_8}$		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$m_{C_3H_8}$		$V_{C_3H_8}$	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$m_{C_4H_{10}}$		$V_{C_4H_{10}}$		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$m_{C_4H_{10}}$		$V_{C_4H_{10}}$	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$m_{C_5H_{12}}$		$V_{C_5H_{12}}$		C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$m_{C_5H_{12}}$		$V_{C_5H_{12}}$	
N <sub>2</sub>	$m_{N_2}$		$V_{N_2}$		N <sub>2</sub>	$m_{N_2}$		$V_{N_2}$	
CO <sub>2</sub>	$m_{CO_2}$		$V_{CO_2}$		CO <sub>2</sub>	$m_{CO_2}$		$V_{CO_2}$	
Спол. S:	$\sum m_{спол. S}$				H <sub>2</sub> S	$\sum m_{H_2S}$		$\sum V_{H_2S}$	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> H	$m_{C_2H_5H}$								
COS	$m_{COS}$								
CS <sub>2</sub>	$m_{CS_2}$								
ABC	$m_{ABC}$		$V_{ABC}$		ABCнеп	$m_{ABCнепр}$		$V_{ABCнепр.}$	
					CO	$m_{CO}$		$V_{CO}$	
$\Sigma$		100	$V_0$	100	$\Sigma$		100		100

Контрольний розрахунок (орієнтовний) наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Контрольний розрахунок гідрування сірковмісних сполук

Прихід					Витрата				
	кг /год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.		кг /год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
CH <sub>4</sub>	27189,7	83,23	38065,6	84,57	CH <sub>4</sub>	27189,8	83,23	38065,75	84,57
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1741,1	5,33	1300,00	2,89	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1741,35	5,33	1300,21	2,89
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	909,71	2,78	783,75	1,74	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	909,71	2,78	783,75	1,74
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	336,61	1,03	130,00	0,29	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	336,61	1,03	130,00	0,29
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	143,64	0,44	44,69	0,10	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	143,64	0,44	44,69	0,10
N <sub>2</sub>	736,33	2,25	589,06	1,31	N <sub>2</sub>	736,33	2,25	589,06	1,31
CO <sub>2</sub>	63,84	0,20	32,50	0,07	CO <sub>2</sub>	63,84	0,20	32,50	0,07
Спол. S:	2,23	0,01	1,49	<0,01	H <sub>2</sub> S	2,374	0,01	1,56	<0,01
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> H	0,81	<0,01	1,01	<0,01					
COS	0,81	0,00	0,30	<0,01					
CS <sub>2</sub>	0,61	0,00	0,18	<0,01					
ABC	1543,75	4,73	4062,50	9,03	ABC <sub>неп</sub>	1543,38	4,72	4060,93	9,02
					CO	0,07	<0,01	0,05	<0,01
Σ	32669	100	45012,7	100	Σ	32667	100	45008,5	100

Друга стадія очищення проводиться в адсорберах за допомогою хемосорбції на ZnO за реакцією:



10) H<sub>2</sub>S, що адсорбувалась:

$$m_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{адс}} = m_{\text{H}_2\text{S}} - m_{\text{H}_2\text{S}}^k = 2,374 - 0,0225 = 2,3515 \frac{\text{кг}}{\text{год}};$$

$$V_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{адс}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{S}} \cdot 22,4}{M_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{2,3515 \cdot 22,4}{34} = 1,549 \frac{\text{м}^3}{\text{год}}.$$

Матеріальний баланс очищення природного газу від H<sub>2</sub>S адсорбцією на ZnO наведено в таблиці 2.4.

Матеріальний баланс очищення природного газу від  $H_2S$  адсорбцією на  $ZnO$  наведено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Матеріальний баланс адсорбційного очищення ПГ від  $H_2S$

Прихід					Витрата				
	кг /год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об		кг /год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
$H_2S$	$m_{H_2S}$	100	$V_{H_2S}$	100	$H_2S$	$m_{H_2S_k}$		$V_{H_2S_k}$	
					$H_2S$ адс.	$m_{H_2S}^{адс}$		$V_{H_2S}^{адс}$	
$\Sigma$	$m_{H_2S}$	100	$V_{H_2S}$	100	$\Sigma$	$\Sigma m_{H_2S}$	100	$\Sigma V_{H_2S}$	100

Таблиця 2.4а – Матеріальний баланс адсорбційного очищення ПГ від  $H_2S$  (контрольний розрахунок)

Прихід					Витрата				
	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об		кг /год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
$H_2S$	2,374	100	1,564	100	$H_2S$	0,0225	0,948	0,015	0,96
					$H_2S$ адс.	2,3515	99,052	1,549	99,04
$\Sigma$	2,374	100	1,564	100	$\Sigma$	2,374	100	1,564	100

## 2.3 РОЗРАХУНОК ТЕПЛОВОГО БАЛАНСУ ВИРОБНИЦТВА

Метою здійснення теплового балансу є визначення витрати паливного природного газу на підігрів природного газу до 400 °C у вогневому підігрівачі.

Реакцію спалювання паливного природного газу можна спрощено (на основний компонент метан) представити наступним рівнянням:



Вихідні дані:

Теплотворна здатність палива  $q = 31\,000$  кДж/ м<sup>3</sup>;

Початкова температура природного газу на вході у вогневий підігрівач  $t_0 = 30$  °C;

Середня теплоємність природного газу і продуктів спалювання  $\overline{C_p}_{пр} = 36$  кДж/(кмоль·град);



Середня теплоємність димових газів  $\overline{Cp}_{дг} = 33,6$  кДж/(кмоль·град);

Температура димових газів  $t_{дг} = 250$  °С;

Кінцева температура природного газу на виході із вогневого підігрівача  $t_k = 400$  °С.

Рівняння теплового балансу:

$$Q_{\text{природного газу(поч)}} + Q_{\text{реакції}} = Q_{\text{природного газу(кін)}} + Q_{\text{димових газів}} \quad (2.6)$$

$$Q_{nз(поч)} = \frac{V_0}{22,4} \cdot \overline{Cp}_{пг} \cdot t_0$$

$$Q_{\text{реакції}} = x \cdot q$$

$$Q_{nз(кін)} = \frac{V_0}{22,4} \cdot \overline{Cp}_{пг} \cdot t_k$$

$$Q_{дг} = \frac{V_{дг}}{22,4} \cdot \overline{Cp}_{дг} \cdot t_{дг}$$

$$\frac{V_0}{22,4} \cdot \overline{Cp}_{пг} \cdot t_0 + V_{nз}^{поч} \cdot q = \frac{V_0}{22,4} \cdot \overline{Cp}_{пг} \cdot t_k + \frac{V_{дг}}{22,4} \cdot \overline{Cp}_{дг} \cdot t_{дг}, \quad (2.7)$$

де  $V_0$  – витрата природного газу, що поступає на підігрів у вогневий підігрівач,  $\text{нм}^3/\text{год.}$ ,  $V_0=44688,38$  ;

$V_{пг}^{поч.}$  – витрата паливного природного газу, що витрачається на підігрів природного газу до 400 °С у вогневому підігрівачі,  $\text{нм}^3/\text{год.}$ ;

Приймаємо, що  $V_{дг} = 12 \cdot V_{пг}^{поч.}$ ,  $\text{нм}^3/\text{год.}$  В цьому рівнянні 12 — об'єм димових газів, що утворилися при спалюванні 1  $\text{м}^3$  природного газу при надлишку кисню 15%.

Вирішити рівняння (2.7) відносно  $V_{пг}^{поч.}$ . Зокрема, це можливо здійснити за допомогою надбудови Excel «Підбір параметрів»: з теплового балансу визначити  $V_{пг}^{поч.}$

$$V_{пг}^{поч.} = 1002,8 \text{ нм}^3/\text{год.}$$

Тепловий баланс для процесу спалювання природного газу киснем повітря наведено в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Таблиця теплового балансу спалювання природного газу

Прихід			Витрата		
Стаття	кДж/год	%	Стаття	кДж/год	%
Q <sub>пг</sub> (поч)	$Q_{пг} (поч)$		Q <sub>пг</sub> (кін)	$Q_{пг} (кін)$	
Q <sub>р-ції</sub>	$Q_{реакції}$		Q <sub>дим.г.</sub>	$Q_{дг}$	
$\Sigma$		100	$\Sigma$		100

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 2. 7.

Таблиця 2.7 – Контрольний розрахунок теплового балансу

Прихід			Витрата		
Стаття	кДж/год	%	Стаття	кДж/год	%
Q <sub>пг</sub> (поч)	2154618,2	6,48	Q <sub>пг</sub> (кін)	28728242	86,42
Q <sub>р-ції</sub>	31086126	93,51	Q <sub>дим.г.</sub>	4512502	13,57
$\Sigma$	33240744	100	$\Sigma$	33240744	100

## 3 КОНВЕРСІЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

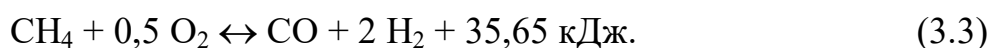
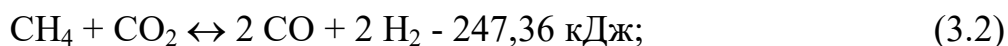
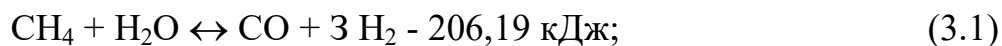
### 3.1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Неповним окисленням метану і його гомологів можна отримати водень і оксид карбону (II). В якості вихідної сировини, що містить вуглеводні, можуть служити природний газ, попутні гази нафтовидобутку, гази нафтохімічної переробки, коксовий газ, а також синтез-газ, що утворюється при комплексній переробці природного газу з метою отримання ацетилену. У табл. 3.1 наведено склад різних газів, придатних в якості сировини для отримання азотоводневої суміші.

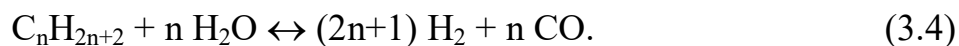
Таблиця 3.1 – Склад вуглеводневих газів, % (об.)

Газ	Метан і його гомологи	Олефіни	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>
Природний	95-98	0-0,04	–	0,1-2,0	–	1-4
Попутні газифікації нафтовидобутку	54-65	22-32	–	–	–	12-13
Після газифікації мазуту	0,2-0,3	–	43-47	3-13	37-46	0,2-0,3
Коксовий	24-28	1,5-3	55-62	2-3	5-8	3-5
Синтез-газ після піролізу метану і виділення ацетилену	5-8	–	55-63	3-5	27-30	1,5-2

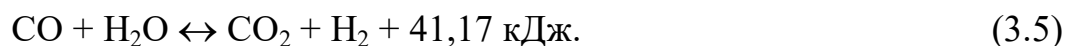
Водень і оксид карбону (II) отримують з вуглеводневих газів шляхом їх неповного окислення водяною парою, оксидом карбону (IV), киснем. Неповне окислення метану протікає за таких реакцій:



Аналогічно протікають реакції окислення гомологів метану і для процесу конверсії з водяною парою можуть бути в загальному вигляді виражені рівняннями:



При термодинамічному дослідженні реакції конверсії метану з водяною парою слід враховувати одночасно протікає реакція взаємодії утвореного оксиду карбону (II) з водяною парою:



Нижче наведено розрахунок рівноважного складу газу за цими двома реакціями. Раніше розрахунки константи рівноваги за законом діючих мас проводились за значеннями парціальних тисків, виражених в атмосферах. Відповідно, для реакції (3.1) константа рівноваги має вигляд:

$$K_p^{(1)} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} \quad (3.6)$$

Щоб отримати термодинамічні безрозмірні константи рівноваги, чисельно рівні таким же за законом діючих мас, необхідно парціальні тиски виразити в відносних, безрозмірних величинах. Для цього парціальні тиски відносять до стандартного тиску:  $p_{відн} = p/p^0$  де  $p_{відн}$  - відносний безрозмірний тиск,  $p$  - тиск, виражений в технічних атмосферах або інших одиницях,  $p^0$  - стандартний тиск в тих же одиницях, що і  $p$ . При вираженні парціальних тисків в технічних атмосферах за стандартний тиск приймають  $p^0 = 1 \text{ кг/см}^2$ , тоді  $p_{відн} = p/p^0 = P$ .

Прийmemo для розрахунку вихідну парогазову суміш, що складається з 1 моль  $CH_4$  і  $n$  моль  $H_2O$ , і позначимо:  $x$  - ступінь перетворення метану,  $y$  - ступінь перетворення оксиду вуглецю (II) в мольних частках. При рівновазі числа молей і парціальний тиск кожного з компонентів становитимуть:

Таблиця 3.2 – Кількість моль і парціальний тиск кожного з компонентів газової суміші

Компонент	Кількість моль	Парціальний тиск, МПа
$CH_4$	$1 - x$	$(1 - x) \cdot p_{відн} \cdot (1 + n + 2x)$
$CO$	$1 - y$	$(x - y) \cdot p_{відн} \cdot (1 + n + 2x)$
$CO_2$	$y$	$y \cdot p_{відн} \cdot (1 + n + 2x)$
$H_2$	$3x + y$	$(3x + y) \cdot p_{відн} \cdot (1 + n + 2x)$
$H_2O$	$n - x - y$	$(n - x - y) \cdot p_{відн} \cdot (1 + n + 2x)$
Всього	$1 + n + 2x$	$p_{відн}$

Згідно із законом діючих мас запишемо.

$$K_p^{(1)} = \frac{(x - y) \cdot (3x + y)^3 \cdot p_{відн}^2 \cdot (1 + n + 2x)^2}{(1 - x) \cdot (n - x - y)}; \quad (3.7)$$

$$K_p^{(2)} = \frac{y \cdot (3x - y)}{(x - y) \cdot (n - x - y)}. \quad (3.8)$$

Числові значення констант рівноваги  $K_p^{(1)}$  і  $K_p^{(2)}$  можна обчислити для будь-якої температури по рівняннях:

$$\lg K_p^{(1)} = -\frac{9840}{T} + 8,343 \cdot \lg T - 2,059 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,178 \cdot 10^6 \cdot T^2 - 11,96; \quad (3.9)$$

$$\lg K_p^{(2)} = \frac{2217,5}{T} + 0,297 \cdot \lg T - 0,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,0508 \cdot 10^6 \cdot T^2 - 3,26. \quad (3.10)$$

Для розрахунку рівноважного складу газу необхідно вирішити два рівняння з двома невідомими  $x$  і  $y$ , задаючись значеннями величин  $T$ ,  $K$ ,  $n$  у вихідному газі і тиском  $P$ . Нехай  $T = 1000$  К, тиск атмосферний ( $P = 98066,5$  Па),  $n = 2$ ,  $x = 0,9498$ ,  $y = 0,2484$ . За знайденим значенням  $x$  і  $y$  число молей компонентів і рівноважний склад газу – таблиця 3.3.

Таблиця 3.3 – Рівноважний склад газу

Компонент	Кількість моль	Вміст у газі, % (об.)
CH <sub>4</sub>	$1 - x = 0,0502$	1,02
CO	$1 - y = 0,7014$	14,32
CO <sub>2</sub>	$y = 0,2484$	5,07
H <sub>2</sub>	$3x + y = 3,0978$	63,23
H <sub>2</sub> O	$n - x - y = 0,8018$	16,36
Всього	$1 + n + 2x = 4,8996$	100

Користуючись зазначеним методом, можна розрахувати рівноважний склад газу, одержуваного в різних умовах проведення процесу конверсії метану. У таблиці.3.4 наведено залежність рівноважного складу конвертованого газу від температури при  $n = 2$ ,  $P = 0,1$  МПа,).

Таблиця 3.4 - Рівноважний склад конвертованого газу при конверсії метану водяною парою.

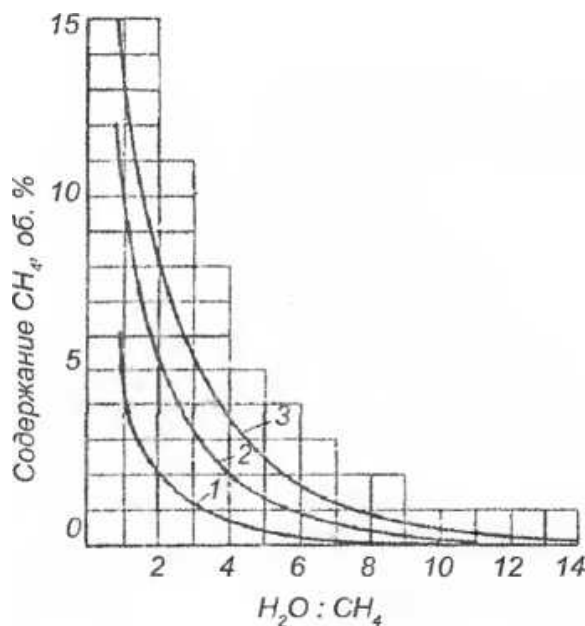
T, K	Ступінь перетворення, %		Склад рівноважної парогазової суміші, % (об.)				
	CH <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
800	38,80	29,98	16,21	2,36	7,94	38,74	34,75
900	75,90	32,90	5,33	9,51	7,28	57,71	20,17
1000	94,98	24,84	1,02	14,32	5,07	63,23	16,36
1100	99,50	19,24	0,10	16,06	3,86	63,68	16,28

Як видно з таблиці, здійснення конверсії метану і оксиду карбону (II) водяною парою в одному конверторі (в один щабель) з високим виходом водню неможливо, так як при знижених температурах конверсії в продуктах реакції залишається значна кількість не прореагованого метану, а при підвищених – міститься багато оксиду карбону (II). Іншими словами, ендотермічний процес по реакції (3.1) вигідно вести при високій, а по реакції (3.5) - при низькій температурі. Тому на практиці отримання водню з природного газу здійснюють в два етапи. На першому етапі конверсію метану проводять при високих температурах (не нижче 1100 K), щоб забезпечити високу ступінь перетворення метану в оксид карбону (II) і водень [вміст залишкового метану не більше 0,5% (об.)] На другому етапі, що проводиться при низьких температурах, здійснюється екзотермічна реакція - конверсія оксиду карбону (II) (середньо температурна конверсія при 600-650 K, низько температурна - при 450-550 K).

При виробництві водню для синтезу аміаку з H<sub>2</sub> і N<sub>2</sub> перший етап - конверсію метану - здійснюють в два ступені: перший ступінь - водяна конверсія в трубчастих печах з неповним перетворенням метану [залишковий вміст метану 6-8% (об.)]; другий ступінь - повітряна конверсія в шахтному конверторі. При цьому кисень повітря служить окислювачем метану, а азот входить в кінцевому підсумку до складу азотоводневої суміші, що йде на синтез аміаку.

Істотний вплив на ступінь перетворення метану надає застосування надлишку водяної пари. На рисунку 3.1 представлено графік залежності рівноважного вмісту залишкового метану в конвертованому газі від кількості водяної пари у вихідній суміші при різному тиску.

При конверсії гомологів метану витрата водяної пари зростає зі збільшенням числа атомів вуглецю в вихідному вуглеводні. На практиці конверсію метану і його гомологів проводять при значному надлишку водяної пари понад стехіометричного. З підвищенням температури відносна витрата водяної пари може бути зменшена внаслідок зсуву рівноваги реакції в сприятливу сторону і збільшення швидкості процесу.



1 – при 10 атм; 2 – при 20 атм; 3 – при 30 атм.

Рисунок 3.1 – Залежність концентрації залишкового метану від відношення  $H_2O : CH_4$  при каталітичній конверсії метану при температурі  $T=827\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Виходячи з економічних міркувань, пов'язаних з використанням енергії стиснення природного газу, а також з метою зменшення розмірів апаратів, конверсію метану проводять при підвищених тисках (1,5 - 4,0 МПа). При цьому для реакції (3.1), що йде зі збільшенням числа моль, підвищення тиску зрушує рівновагу в бік вихідних реагентів. Тому процес конверсії доводиться вести при

трохи підвищених температурах. Дані про вплив тиску на рівноважний склад конвертованого газу наведені в таблиці 3.5. Негативний вплив тиску на зсув рівноваги в бік вихідних речовин компенсують підвищенням співвідношення пара/газ.

Таблиця 3.5 - Вплив тиску на рівноважний склад конвертованого газу при  $T = 1000 \text{ K}$ ,  $n = 2$

$P_{\text{відн}}$	$P = p_{\text{відн}} \cdot p^0$ , МПа	Ступінь перетворення, %		Рівноважний склад газу, % (об.)				
		CH <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
1	0,1	94,98	24,84	1,02	14,32	5,07	63,23	16,36
10	1,0	54,31	25,09	11,18	7,15	6,14	46,01	26,52
20	2,0	41,55	22,73	15,26	4,91	5,93	38,47	35,43
30	3,0	36,16	23,00	17,15	3,80	5,90	35,05	38,10

Метан можна піддавати конверсії вуглекислим газом по реакції (3.2). Для порівняння з конверсією водяною парою наведено розрахунок рівноважного складу газу при конверсії метану вуглекислим газом при  $T = 1000 \text{ K}$ ,  $n = [\text{CO}_2]: [\text{CH}_4] = 2$  і  $P = 0,1 \text{ МПа}$ :

Таблиця 3.6 – Розрахунок рівноважного складу газу при конверсії метану вуглекислим газом при  $T = 1000 \text{ K}$ ,  $n = [\text{CO}_2]: [\text{CH}_4] = 2$  і  $P = 0,1 \text{ МПа}$

Ступінь перетворення		Рівноважний склад, % (об.)				
CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
90,05	12,53	2,07	40,12	20,29	34,91	2,61

Неповне окислення метану з утворенням оксиду карбону (II) і водню можливо за допомогою кисню в якості окислювача по реакції (3.3). Істотною відмінністю процесу кисневої конверсії метану є його екзотермічність, що дозволяє проводити конверсію автотермічно, без підведення теплоти ззовні. Значення констант рівноваги неповного окислення метану киснем змінюються від  $4,3 \cdot 10^{13}$  при 400 K до  $1,5 \cdot 10^{11}$  при 1400 K. Ці значення настільки великі, що



реакцію можна вважати практично незворотною. Зміна температури процесу мало позначається на складі конвертованого газу. Важливим фактором, є зміна мольного співвідношення  $[O_2]: [CH_4]$ . При значному надлишку кисню погіршується склад газу за рахунок збільшення вмісту  $CO_2$ . Практично підтримується 10-25% -й надлишок кисню в порівнянні з стехіометричним.

Конверсія метану може бути здійснена сумішшю окиснювачів: кисню з водяною парою або кисню з водяною парою і оксидом карбону (IV). У тому випадку, коли очищений конвертований газ направляється на синтез аміаку, до вказаних сумішей окиснювачів додають повітря як джерело азоту для утворення азотоводневої суміші.

Розрахунок рівноважного складу газу визначається, як і в разі конверсії метану водяною парою, реакціями (3.1) і (3.5).

Розрахунковий рівноважний склад конвертованого газу, отриманого при конверсії метану сумішшю окиснювачів різного складу при  $T = 1000\text{ K}$  і атмосферному тиску, наведено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 - Зміна рівноважного складу газу від відношення окиснювачів в вихідному газі

Вихідна суміш, моль окиснювача на 1 моль метану				Ступінь перетворення, %		Рівноважний склад газу, % (об.)					
$H_2O$	$O_2$	$N_2$	$CO_2$	$CH_4$	$CO$	$CH_4$	$CO$	$CO_2$	$H_2$	$H_2O$	$N_2$
1	0,6	—	—	98,00	35,03	0,5	15,90	8,85	52,79	21,96	—
1	0,6	2,26	—	98,84	29,09	0,19	11,21	4,66	33,01	14,80	36,13
1	0,6	0,9	—	98,69	35,97	0,27	12,87	7,38	43,50	17,63	18,47
1	—	—	1	98,06	29,90	0,80	25,59	14,25	52,48	6,88	—

На практиці парову, вуглекислотну і пароповітряну конверсії проводять в трубчатих печах з підведенням теплоти за рахунок спалювання частини природного газу, що пов'язано з ендотермічністю процесу. Що стосується паро-

киснево-повітряної конверсії, то її проводять в шахтних конверторах в одну ступінь.

### *Каталізатори конверсії метану*

Для процесу конверсії метану розроблено та запропоновано різні каталізатори. Кращими каталізаторами для прискорення реакцій конверсії метану вважаються нікелеві, нанесені на різні підкладки. Випробування кобальту, заліза, хрому, молібдену і вольфраму в якості каталізуючих компонентів показали, що вони хоча і надають каталітичну дію на реакцію конверсії метану, однак менш активні, ніж нікелеві каталізатори.

Найважливішим фактором, що впливає на якість нікелевого каталізатора, є вибір носія, що забезпечує отримання каталізатора з достатньою механічною міцністю і високорозвиненою поверхнею. Найбільше застосування в якості носіїв знайшли: оксид алюмінію (глинозем), шамот, периклаз (плавлений оксид магнію) і кизельгур. Кращими промоторами (активаторами) нікелевого каталізатора, нанесеного на оксид алюмінію, виявилися  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ .

На вітчизняних заводах каталітичну конверсію метану проводять на нікелевих каталізаторах типу ГІАП-3, розроблених Державним інститутом азотної промисловості (ГІАП). Каталізатори готують шляхом просочення прожареного таблетованого  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  розчинами нітратів алюмінію і нікелю. При сушінні і помірному прожаренні нітрат алюмінію розкладається з утворенням на поверхні носія плівки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а нітрат нікелю - з утворенням  $\text{NiO}$ . При подальшій відновній обробці  $\text{NiO}$  відновлюється до елементарного нікелю.

Стадія відновлення нікелевих каталізаторів легко здійснюється воднем при температурі близько 670 К. Для відновлення можна також застосовувати суміш метану з водяною парою, проте при цьому, процес необхідно проводити при більш високих температурах (близько 870 - 1070 К). Якщо в процесі

приготування каталізатора утворився алюмінат нікелю, то його відновлення протікає дуже повільно. У таких випадках відновлення виробляють при більш високих температурах. Готовий каталізатор містить 5% Ni (активний компонент), 94%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (носії), 1%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (промотор). В даний час розроблені і застосовуються вдосконалені наносні нікелеві каталізатори, наприклад ГАП-3-6Н, ГАП-16 і ін.

Конверсію метану з різними окислювачами проводять в присутності каталізаторів, за винятком високотемпературної конверсії, здійснюваної при 1570 - 1770 К. У цьому випадку процес з достатньою швидкістю окислення метану протікає без каталізатора.

Щоб уникнути зниження активності каталізатора вміст домішки оксиду кремнію в носії повинно бути не більше 0,5%, так як при температурах понад 1170 К нікель утворює з SiO<sub>2</sub> неактивний силікат нікелю. Небажана також присутність сульфату кальцію, який при відновленні може виділяти сірководень, що отруює каталізатор.

Нікелеві каталізатори, що застосовуються для конверсії метану, дуже чутливі до впливу сполук сірки. Сірководень або сіркоорганічні сполуки, що містяться в вихідному газі, реагують з каталізатором, утворюючи NiS. Сірководень і органічні сполуки сірки діють на каталізатор однаково, оскільки останні в умовах процесу конверсії метану перетворюються в H<sub>2</sub>S.

У процесі конверсії природного газу водяною парою і оксидом карбону (IV) на нікелевих каталізаторах можуть виникнути умови, при яких почнеться утворення твердої фази - вуглецю. Випадання вільного вуглецю призводить до зниження активності каталізатора, механічного руйнування гранул, зростання гідравлічного опору шару каталізатора. Тому необхідно суворе дотримання умов, що виключають утворення сажі (вуглецю) в процесі конверсії вуглеводнів.

Конверсія метану водяною парою або сумішшю його з оксидом карбону (IV) на нікелевому каталізаторі в області температур 400-1000 °С при надлишку

окиснювачів, що перевищує теоретично необхідний приблизно в 1,5 рази, протікає без утворення вуглецю. Конверсія гомологів метану при достатньому надлишку водяної пари в суміші також проходить без утворення сажі.

Як показали лабораторні дослідження, при подвійному надлишку водяної пари (в порівнянні з стехіометричним), конверсія вуглеводневих газів, що містять до 7-8% об. олефінів, на нікелевих каталізаторах протікає в області температур вище 700 °С без виділення вільного вуглецю. При цих умовах швидкість реакції окислення вуглецю водяною парою на нікелевому каталізаторі більше, ніж швидкість розпаду олефінів до вуглецю (особливо при вмісті в каталізаторі калію або інших лужних металів).

При температурі нижче 700 °С і нестачі окиснювачів утворюється дрібнодисперсний пухкий вуглець, здатний проникати у внутрішні пори каталізатора і руйнує його.

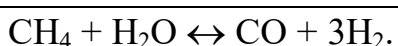
Відкладений на поверхні каталізатора вуглець у вигляді коксу і сажі може бути видалений пропусканням через каталізатор водяної пари. У деяких випадках можлива обробка завуглецьованих каталізаторів сумішшю водяної пари і повітря при зниженому тиску, причому щоб уникнути надмірного перегріву каталізатора вміст кисню в пароповітряної суміші не повинен перевищувати 3-5% об.

Всі носії каталізаторів як змішаного, так і нанесеного типу є пористими тілами з різним ступенем пористості. Оскільки процес каталітичного риформінгу, через його виключно високу швидкість, протікає у зовнішній дифузійної області, безпосередньо в процесі конверсії беруть участь тільки великі відкриті пори на глибину не більше 1 мм від зовнішньої поверхні гранул каталізатора. Обсяг дрібних пор вносить незначний вклад в показник ступеня конверсії при заданих параметрах процесу. Але при завуглецьовуванні саме ці пори є головною причиною руйнування гранул. Тому перед розробниками каталізаторів завжди стояла проблема поліпшення пористої структури носія.

Відомим методом регулювання пористої структури носія є введення вигоряючих добавок, які вже на стадії випалу носіїв формують макропористу структуру. Добре себе зарекомендували каталізатори

ГІАП-8 і КСН. Їх виробляють із застосуванням вигоряючими добавок у вигляді тонких фракцій деревної тирси (ГІАП-8) або коксу. Крім того, що ці каталізатори володіють меншою чутливістю до завуглецьовування, вони виявляють виключно високу стійкість до різких перепадів температур. Це особливо важливо для верхнього шару каталізатора у вторинному риформінгу. Кінетика процесу конверсії метану

В даний час на вітчизняних заводах найбільше застосування знаходять промислові методи отримання водню шляхом конверсії природного газу, що складається в основному з метану, за допомогою різних окислювачів. Найбільш рентабельним з них за витратами електроенергії є парова каталітична конверсія метану. Як встановлено попередніми дослідженнями ГІАП, в умовах гетерогенно-каталітичного процесу конверсія метану водяною парою по реакції (3.1) протікає послідовно через такі проміжні стадії:



Такий механізм процесу підтверджується тим, що на каталізаторі конверсії відбувається розпад метану на елементи, а також тим, що при нестачі водяної пари на каталізаторі відкладається вуглець.

Швидкість окислення метану водяною парою на нікелевому каталізаторі в інтервалі температур 670 - 970 К описується емпіричним диференціальним рівнянням:

$$-\frac{P_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \cdot \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{10 \cdot p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (3.11)$$

де  $p$  з відповідним індексом - поточні парціальні тиски реагентів;

$k$  - константа швидкості;

$\tau$  - час реакції, с.

Залежність константи швидкості реакції від температури для зазначеного вище інтервалу температур виражається рівнянням:

$$k = 1,3 \cdot 10^{18} \cdot \exp\left(\frac{96,3}{R \cdot T}\right) \cdot c^{-1}, \quad (3.12)$$

де 96,3 — енергія активації, кДж/моль;

$R$  — газова стала, Дж/(моль·К).

В. Ейкерс і Д. Кемп, використовуючи нікелевий каталізатор на кизельгурі, вивчали вплив концентрації на швидкість реакції при температурі 910 К і атмосферному тиску. Вони встановили, що реакція конверсії метану має перший порядок по метану і що реакція конверсії оксиду карбону (II) протікає дуже повільно. Було висунуто припущення, що хемосорбція  $\text{CH}_4$  або розщеплення його на радикали  $\text{CH}_2$  і  $\text{H}_2$  є стадією, що лімітує швидкість процесу.

Н. М. Бодров, Л. О. Акельбаум, М. І. Тьомкін, досліджуючи кінетику конверсії метану водяною парою на нікелевої основі в якості каталізатора при температурах 1070 і 1170 К, знайшли, що досвідчені дані задовільно описуються рівнянням для швидкості реакції:

$$w = k \frac{P_{\text{CH}_4}}{1 + a \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) + b \cdot P_{\text{CO}}}, \quad (3.13)$$

При чому при 1070 К  $a = 0,5$ ,  $b = 2$ ; при 1170 К  $a = 0,2$ ,  $b = 0$ .

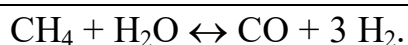
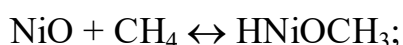
Ті ж автори вивчали кінетику на нанесеному нікелевому каталізаторі, при цьому виявилось досить точним просте кінетичне рівняння:

$$w = k \cdot P_{\text{CH}_4}. \quad (3.14)$$

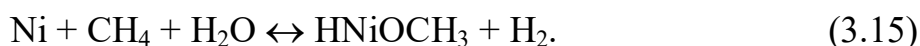
Енергія активації, певна при температурах 1070 - 1170 К, виявилася рівною 76,6 кДж/моль.

Досить докладні дослідження кінетики процесу конверсії метану водяною парою проведені в Харківському політехнічному інституті академіком В.І.

Атрощенко з співробітниками. Дослідження проводили при атмосферному і підвищеному тиску в присутності нікелевих каталізаторів типу ГІАП-3. Найбільш вірогідним автори вважають окислювально-відновний механізм процесу, що протікає через проміжні реакції взаємодії реагентів з активним компонентом каталізатора - нікелем. Деталізований варіант двостадійного процесу може бути представлений рівняннями реакцій:



Сумарну швидкість конверсії визначає реакція, що приводить до утворення активної проміжної сполуки:



Вважаючи, що швидкість реакції (3.15) пропорційна поверхневій концентрації активного проміжного з'єднання, і встановлюючи концентрацію з умов рівноваги реакції, отримаємо кінетичне рівняння:

$$-\frac{dp_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{k_p \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2}}; \quad (3.16)$$

де  $K_p$  - константа рівноваги реакції.

Перетворюючи рівняння в лінійне і спрощуючи його, а також вважаючи (при незначних надлишках водяної пари в вихідній суміші)  $p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ , приходимо до кінетичного рівняння виду:

$$-\frac{dp_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}}, \quad (3.16)$$

Кінетичні рівняння, виражені в диференціальній формі, для використання в інженерних розрахунках повинні бути проінтегровані, що аналітично не завжди вдається. Крім того, для оборотних реакцій необхідно враховувати

залежність швидкості реакції від швидкостей прямої і зворотної реакцій. З урахуванням впливу зворотної реакції (3.1) кінетичне рівняння набирає вигляду:

$$-\frac{dp_{CH_4}}{d\tau} = k \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}} \cdot \left[ 1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} \right], \quad (3.17)$$

де  $K_p$  — константа рівноваги реакції.

Константу швидкості реакції можна визначити з виразу:

$$k = 2,03 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{90850}{R \cdot T}\right), \quad (3.18)$$

де 90850 — енергія активації, Дж/моль;  $R$  — газова стала, Дж/(моль·К).

Числовим інтегруванням рівняння (3.17) — див. п.3.2.3 — можна розрахувати час контактування для досягнення заданого ступеня перетворення метану, а отже, і необхідної кількості каталізатора, використовуючи при цьому формулу:

$$V_K = \tau \cdot \frac{V_0 \cdot (1+n) \cdot P^0 \cdot T \cdot P}{3600 \cdot \alpha \cdot P \cdot 273}, \quad (3.19)$$

де  $V_K$  — об'єм каталізатора, завантаженого в конвертор, м<sup>3</sup>;

$V_0$  — витрата вихідного сухого газу при нормальних умовах, м<sup>3</sup>/год.;  $n_0$  — відношення об'ємів [H<sub>2</sub>O]:[CH<sub>4</sub>] в вихідному газі;  $\alpha$  — частка вільного об'єму каталізатора — порозність (зазвичай приймається 0,5);  $P^0$  і  $P$  — стандартний і загальний тиск, Па;  $T$  — температура, К.

У розрахункову кількість каталізатора, внаслідок локальних проходів газу і «мертвих зон», вносять поправку, множачи обчислене значення  $V_K$  на коефіцієнт запасу в межах 1,4 - 1,8.

Подібно розрахунку часу контактування можна розрахувати і інші параметри процесу.

Кінетика окислення метану іншими окислювачами вивчена менш докладно. Вуглекислотна конверсія метану з термодинаміки, механізму і кінетики близька до такої для водяній конверсії. Сумарну швидкість процесу



окислення метану киснем в межах температур 1000 - 1400 К, з огляду на практично незворотність реакції, можна описати рівнянням:

$$w = k \cdot [CH_4]^m [O_2]^l, \quad (3.20)$$

де  $w$  - сумарна швидкість, моль/(мл·с);  $[CH_4]$ ,  $[O_2]$  - концентрації метану і кисню, молярний частки;  $m$  і  $l$  - порядки реакції відповідно за метаном і кисню.

На жаль, використовувати це кінетичне рівняння можна тільки при наявності дослідних даних для конкретних каталізаторів за визначенням величин  $m$  і  $l$ .

Кількість і склад продуктів, що утворюються при окисленні метану киснем, в значній мірі залежать від температури, тиску і співвідношення  $[O_2]: [CH_4]$  у вихідній суміші.

Високотемпературна конверсія метану киснем (1500 - 1800 К) протікає з досить високою швидкістю, гомогенно, без застосування каталізаторів.

## 3.2 РОЗРАХУНОК ПАРОВОЇ КОНВЕРСІЇ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

### 3.2.1 МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС

*Мета розрахунку: визначення кількості і складу конвертованого газу.*

Вихідні дані

Об'ємне співвідношення водяної пари до природного газу  $N = 3,7$ .

Вміст  $CH_4$  у сухому газі на виході, частка об.,  $CC_{CH_4k} = 0,09$ .

Приймаємо, що співвідношення між вмістом  $CO$  і  $CO_2$  у газі після трубчатої печі відповідає стану рівноваги при середній температурі в реакційних трубах  $T_{кг} = 1098K$ .

Для зручності розрахунку провести на  $100 \text{ м}^3$  природного газу, склад якого наведено в таблиці 3.8. Для гідрування стійких органічних сполук сірки у  $H_2S$  до  $100 \text{ м}^3$  природного газу додають  $10 \text{ м}^3$  азотоводневої суміші (АВС), складу наведеному у таблиці 3.8. В результаті отримують змішаний газ об'ємом  $V_{зм}$ .

Позначимо об'єми на виході з печі, м<sup>3</sup>:  $V$  – сухого газу;  $a$  – CO<sub>2</sub>;  $b$  – CO;  $c$  – H<sub>2</sub>, а також  $d$  – об'єм водяної пари, що прореагувала з вуглеводнями.

*Алгоритм розрахунку*

1. Заповнити таблицю 3.8.

Таблиця 3.8 – Кількість і склад газів на вході в трубчасту піч.

Компонент	Природний газ	Азотоводнева суміш		Змішаний газ	
	м <sup>3</sup> (%)	м <sup>3</sup>	%	м <sup>3</sup>	%
1	2	3	4	5	6
CO <sub>2</sub>	0,08	-	-	VCO <sub>2</sub>	
CH <sub>4</sub>	93,7	0,1	1	VCH <sub>4</sub>	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,2	-	-	VC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,14	-	-	VC <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,32	-	-	VC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,09	-	-	VC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,02	-	-	VC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	
H <sub>2</sub>	-	7,416	74,16	VH <sub>2</sub>	
Ar	-	0,03	0,3	VAr	
N <sub>2</sub>	1,45	2,454	24,54	VN <sub>2</sub>	
Всього	100	10	100	$V_{зм}$	

2. В окремій комірці присвоїти в першому наближенні значення  $V$  – об'єм сухого газу на виході, м<sup>3</sup>:  $V = 3,2 \cdot V_{зм}$

3. Об'єм водяної пари, що подається на конверсію, м<sup>3</sup>:

$$V_{vp} = 100 \cdot N;$$

де  $N$  – об'ємне співвідношення водяної пари до природного газу.

За даними таблиці 3.8 складають баланси по елементам.

4. Сума карбону у перерахунку на C<sub>1</sub> (на метан) у вуглеводнях змішаного газу:

$$V_C = V_{CH_4} + 2 \cdot V_{C_2H_6} + 3 \cdot V_{C_3H_8} + 4 \cdot V_{C_4H_{10}} + 5 \cdot V_{C_5H_{12}} + 6 \cdot V_{C_6H_{14}} \quad (3.21)$$

$$V_C = 93,8 + 3,2 \cdot 2 + 1,14 \cdot 3 + 0,32 \cdot 4 + 0,09 \cdot 5 + 0,02 \cdot 6 = 105,47$$

5. Баланс по C (вміст карбону в CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, і т.д.):

$$V_{CO_2} + V_C = a + b + C_{CH_4} \cdot V$$

об'єм  $CO_2$  в газі на виході,  $m^3$

$$a = V_{CO_2} + V_C - C_{CH_4} \cdot V - b; \quad (3.22)$$

Розрахунок  $a$  здійснюється з посиланням на комірку, в якій розраховується  $b$  за рівнянням (3.28).

6. Баланс по  $H_2$ :

Сума водню у перерахунку на Н у вуглеводнях змішаного газу:

$$V_H = V_{H_2} + V_{CH_4} \cdot 2 + V_{C_2H_6} \cdot 3 + V_{C_3H_8} \cdot 4 + V_{C_4H_{10}} \cdot 5 + V_{C_5H_{12}} \cdot 6 + V_{C_6H_{14}} \cdot 7$$

$$V_H = 7.416 + 93.8 \cdot 2 + 3.2 \cdot 3 + 1.14 \cdot 4 + 0.32 \cdot 5 + 0.09 \cdot 6 + 0.02 \cdot 7 = 211,456$$

Баланс приходу і витрати по  $H_2$ :

$$V_H + V_{vp} = c + C_{CH_{4k}} \cdot V \cdot 2 + (V_{vp} - d);$$

об'єм водяної пари, що прореагувала з вуглеводнями

$$d = -V_H + c + C_{CH_{4k}} \cdot V \cdot 2; \quad (3.23)$$

7. Баланс по  $O_2$ :

$$V_{CO_2} + V_{vp} \cdot 0.5 = a + 0.5 \cdot b + 0.5 \cdot (V_{vp} - d);$$

$$a = V_{CO_2} - 0.5 \cdot b + 0.5 \cdot d; \quad (3.24)$$

8. Об'єм сухого газу на виході із трубчатої печі дорівнює:

$$V = a + b + c + C_{CH_{4k}} \cdot V + V_{Ar} + V_{N_2}$$

Звідки об'єм  $H_2$  в газі на виході:

$$c = -V_{Ar} - V_{N_2} - a - b + (1 - C_{CH_{4k}}) \cdot V; \quad (3.25)$$

Визначаємо об'єм  $H_2$  в газі на виході  $c$ , підставляючи  $a$  з рівняння (3.22) в рівняння (3.25):

$$c = -V_{Ar} - V_{N_2} - V_{CO_2} - V_C + V; \quad (3.26)$$

9. Підставляючи значення  $c$  в рівняння (3.23), отримаємо рішення відносно об'єму водяної пари, яка прореагувала з вуглеводнями:

$$d = -V_H - V_{Ar} - V_{N_2} - V_{CO_2} - V_C + (1 + 2 \cdot C_{CH_{4k}}) \cdot V \quad (3.27)$$

10. Праві частини рівняння (3.24) і рівняння (3.22) рівні:

$$V_{CO_2} - 0.5 \cdot b + 0.5 \cdot d = V_{CO_2} + V_C - C_{CH_{4k}} \cdot V - b ;$$

$$- 0.5 \cdot b + 0.5 \cdot d = V_C - C_{CH_{4k}} \cdot V - b ;$$

об'єм СО в газі на виході:

$$b = (V_C - C_{CH_{4k}} \cdot V - 0.5 \cdot d) / 0.5 ;$$

Підставляють значення  $d$  (рівняння (3.27)) у вище наведене рівняння розрахунку  $b$  і отримують рішення відносно об'єму СО в газі на виході  $b$ :

$$b = (V_C - C_{CH_{4k}} \cdot V - 0.5 \cdot (-V_H - V_{Ar} - V_{N_2} - V_{CO_2} - V_C + (1 + 2 \cdot C_{CH_{4k}}) \cdot V)) / 0.5 \quad (3.28)$$

11. Рівняння константи рівноваги реакції:

$$K_p = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = \frac{V_{CO_2} \cdot V_{H_2}}{V_{CO} \cdot V_{H_2O}}. \quad (3.29)$$

$$\text{де } \lg K_p = 2217,5 / T + 0,297 \cdot \lg(T) + 0,0003525 \cdot T - 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot (T^2) - 3,26.$$

Контроль: значення  $K_p = 0.9737$  при  $T = T_{кг} = 1098K$ .

Після підстановки у рівняння (3.29) вище наведених позначень отримають вираз розрахункового значення константи рівноваги  $K_{pp}$ :

$$K_{pp} = \frac{a \cdot c}{b \cdot (V_{vp} - d)}. \quad (3.30)$$

Для рішення рівняння (3.30) використати значення  $V_{vp}$  за п.3,  $c$  – з рівняння (3.26),  $d$  – з рівняння (3.27),  $b$  – з рівняння (3.28),  $a$  з рівняння (3.22). Визначити *точно* (в порівнянні з прийнятим наближенням за п.2) значення  $V$  – об'єм сухого газу на виході за допомогою надбудови «Підбір параметра»: в окремій комірці розрахувати значення  $K_p$ - $K_{pp}$ , що повинно дорівнювати 0 при підборі параметру  $V$  (комірка за п.2). Контрольний розрахунок:  $V = 364,3 \text{ м}^3$ .

12. Підставити значення  $V$  у рівняння (3.22), (3.26) – (3.28) і визначити об'єми всіх компонентів конвертованого газу на виході з трубчатої печі,  $\text{м}^3$ . Контрольний розрахунок:

$$a = 36,3; \quad b = 36,4; \quad c = 254,8; \quad d = 108,9.$$

Звести одержані дані в таблицю 3.9 і заповнити її.

За даними таблиці 3.9: співвідношення пара : газ  $n$  в конвертованому газі

дорівнює:  $n = \frac{V_{vp-d}}{V}$ ; ступінь конверсії  $CH_4$  (по  $C_1$  у вуглеводнях змішаного газу) складає, %:

$$X_{c1} = \frac{(V_c - V_{CH4kg})}{V_c} \cdot 100,$$

Де  $V_{CH4kg} = V \cdot C_{CH4k}$ .

Таблиця 3.9 – Об'єм і склад конвертованого газу після трубчатої печі

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м <sup>3</sup>	об.%	м <sup>3</sup>	об.%
CO <sub>2</sub>	a			
CO	b			
H <sub>2</sub>	c			
CH <sub>4</sub>	V·CCH4k			
Ar	VAr			
N <sub>2</sub>	VN2			
H <sub>2</sub> O	$V_{vp} - d$		-	-
Всього	Vкг		V	

Таблиця 3.10 – Контрольний розрахунок

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м <sup>3</sup>	об.%	м <sup>3</sup>	об.%
CO <sub>2</sub>	36,25	5,8	36,25	9,98
CO	36,61	5,86	36,61	10,083
H <sub>2</sub>	255,1	40,86	255,06	70,24
CH <sub>4</sub>	32,6	5,23	32,67	9
Ar	0,03	0,0048	0,03	0,0082
N <sub>2</sub>	2,45	0,39	2,45	0,6
H <sub>2</sub> O	261,03	41,82	-	-
Всього	624,132	100	363,10	100

### 3.2.2 ТЕПЛОВИЙ БАЛАНС ТРУБЧАСТОЇ ПЕЧІ

*Мета розрахунку: визначення кількості природного газу на спалювання в міжтрубному просторі печі первинного риформінгу.*

Вихідні дані

Температура парогазової суміші на вході в піч  $t_0=525^{\circ}\text{C}$ ,

Температура конвертованого газу на виході з реакційних труб  $t_{\text{кг}} = 825^{\circ}\text{C}$ .

Температура димових газів на виході з радіаційної зони  $t_{\text{дг}}=1040^{\circ}\text{C}$ .

Середня теплоємність сухого змішаного газу від 0 до  $525^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$ ,  $\text{Ср}_{\text{зм}}=2,1717$ . Середня теплоємність водяної пари від 0 до  $525^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$ ,  $\text{Ср}_{\text{вр}}=1,596$ .

Середня теплоємність вологого конвертованого газу на виході від 0 до  $825^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$ ,  $\text{Ср}_{\text{кг}}=1,5814$ .

Середня теплоємність вологих димових газів від 0 до  $1040^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$ ,  $\text{Ср}_{\text{дг}} = 1,518$ .

*Алгоритм розрахунку*

Рівняння теплового балансу трубчастої печі:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6,$$

де  $Q_1$  – фізична теплота парогазової суміші на вході;  $Q_2$  – теплота, яка виділяється при спалюванні  $x \text{ м}^3$  природного газу;  $Q_3$  – витрата теплоти на хімічні реакції;  $Q_4$  – фізична теплота парогазової суміші на виході;  $Q_5$  – фізична теплота димових газів;  $Q_6$  – втрати теплоти в оточуюче середовище.

Прихід теплоти

Зауваження: приймаємо в першому наближенні, що об'єм,  $\text{м}^3$ , природного газу на спалювання в міжтрубному просторі печі  $x$  дорівнює 50% природного газу на конверсію, тобто  $x=50$  (внести значення у відповідну комірку).

Фізична теплота парогазової суміші на вході,  $\text{кДж}$ :

$$Q_1 = V_{\text{зм}} \cdot \text{Ср}_{\text{зм}} \cdot t_0 + V_{\text{вр}} \cdot \text{Ср}_{\text{вр}} \cdot t_0.$$

Для визначення теплотворної здатності газу приймаємо наступні довідникові значення теплотворної здатності окремих вуглеводнів (кДж/м<sup>3</sup>):

Таблиця 3.11 – Теплотворна здатність окремих вуглеводнів

Компонент	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
Теплотворна здатність, кДж/м <sup>3</sup>	35840	63760	91020	118650	146080

Нижню теплотворну здатність 1 м<sup>3</sup> природного газу можна розрахувати, використовуючи дані таблиці 14.2, кДж (розрахувати з посиланням на відповідні комірки таблиці 3.8 – склад природного газу, що може змінюватись):

$$q = 0.937 \cdot 35840 + 0.032 \cdot 63760 + 0.0114 \cdot 91020 + 0.0032 \cdot 118650 + 0.0011 \cdot 146080 = 37200$$

Температура природного газу і повітря, які надходять на спалювання в горілках, приймається рівній 0<sup>0</sup>С – фізична теплота з паливним газом дорівнює 0, тоді теплота горіння природного газу в міжтрубному просторі, кДж:

$$Q_2 = q \cdot x = 37200 \cdot x \text{ (кДж)}.$$

Тепловий ефект реакції визначається з різниці:  $Q_3 = \sum Q_K - \sum Q_H$ ,

де  $\sum Q_K$  – алгебраїчна сума теплоти утворення сполук в кінцевій парогазовій суміші (конвертованому газі);  $\sum Q_H$  – алгебраїчна сума теплоти утворення сполук в початковій парогазовій суміші.

Приймаємо наступні довідкові значення теплоти утворення ( $\Delta H$ ) сполук при 0<sup>0</sup>С (кДж/м<sup>3</sup>):

Таблиця 3.12. – Теплоти утворення ( $\Delta H$ ) сполук при 0<sup>0</sup>С

Компонент	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
Теплоти утворення сполук ( $\Delta H$ ), кДж/м <sup>3</sup>	17547	4932	10789	3295	3697	4517	5489	6364

Тоді витрата теплоти хімічних реакцій з урахуванням таблиць 3.8 і 3.9 (розрахунок з посиланням на відповідні комірки цих таблиць – склад природного і конвертованого газів, що може змінюватись) дорівнює, кДж:

$$Q_3 = 36,023 \cdot 17547 + 36,76 \cdot 4932 + 32,764 \cdot 3295 + 261,35 \cdot 10789 - 0,08 \cdot 17547 - 93,8 \cdot 3295 - 3,2 \cdot 3697 - 1,4 \cdot 4517 - 0,32 \cdot 5489 - 0,11 \cdot 6364 - 350 \cdot 10789 = -580940,6.$$

Знак мінус свідчить про загально відому ендотермічність процесу парової конверсії.

Всього надходить теплоти, кДж:

$$Q_{pr} = Q_1 + Q_2 + Q_3.$$

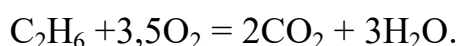
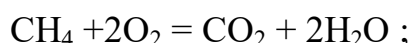
Витрата теплоти

Фізична теплота парогазової суміші на виході, кДж:

$$Q_4 = V_{кг} \cdot C_{ркг} \cdot t_{кг}.$$

Визначимо склад і кількість димових газів.

При згоранні утворюються димові гази, кількість і склад яких визначається реакціями повного окиснення вуглеводнів. Так, для метану і етану:



Написати самостійно реакції горіння інших гомологів метану (згідно даних таблиці 3.8) і використати відповідні стехіометричні коефіцієнти в подальших розрахунках. Теоретична витрата  $O_2$  на спалювання  $1 \text{ м}^3$  природного газу з врахуванням його складу (таблиця 3.8) і стехіометрії реакцій (розрахувати з посиланням на відповідні комірки таблиці 3.8 – склад природного газу, що може змінюватись в залежності від родовища),  $\text{м}^3$ :

$$0,938 \cdot 2 + 0,032 \cdot 3,5 + 0,0114 \cdot 5 + 0,0032 \cdot 6,5 + 0,0009 \cdot 8 + 0,0002 \cdot 9,5 = 2,073 .$$

Об'єм повітря на спалювання при коефіцієнті надлишку повітря,  $\text{м}^3 \alpha = 1,25$  :

$$\frac{2,073 \cdot 1,25}{0,21} = 12,34 ; \text{ в тому числі: } N_2 = 12,34 \cdot 0,78 = 9,625 ; Ar = 12,34 \cdot 0,01 = 0,123 ; O_2 = 12,34 \cdot 0,21 = 2,59 .$$

Розрахувати залишок кисню, кількість утворених  $CO_2$  і  $H_2O$  і результати звести в таблицю 3.13.



Таблиця 3.13 – Склад димових газів (спалювання 1 м<sup>3</sup> природного газу)

Компонент	м <sup>3</sup>	об.%
CO <sub>2</sub>		
O <sub>2</sub>		
N <sub>2</sub>		
Ar		
H <sub>2</sub> O		
Всього	V <sub>дг</sub>	100

Таблиця 3.14 – Контрольний розрахунок складу димових газів

Компонент	м <sup>3</sup>	об.%
CO <sub>2</sub>	1,05	6,82
O <sub>2</sub>	2,59	16,79
N <sub>2</sub>	9,63	62,36
Ar	0,12	0,79
H <sub>2</sub> O	2,04	13,21
Всього	15,4	100

Фізична теплота димових газів, кДж :

$$Q_5 = V_{дг} \cdot x \cdot C_{р\text{дг}} \cdot t_{дг}.$$

Втрати теплоти в оточуюче середовище  $Q_6$  за практичними даними приймаємо рівними 83740 кДж на 100 м<sup>3</sup> природного газу, що подається на парову конверсію.

Загальна витрата теплоти, кДж :

$$Q_{v\text{yt}} = Q_4 + Q_5 + Q_6.$$

Рівняння теплового балансу печі:

$$Q_{pr} = Q_{v\text{yt}}, \text{ або } Q_{pr} - Q_{v\text{yt}} = 0.$$

Визначити *точно* (в порівнянні з прийнятим наближенням згідно наведеного вище зауваження) значення  $x$  за допомогою надбудови «Підбір параметра»: в окремій комірці розрахувати значення  $Q_{pr} - Q_{v\text{yt}}$ , що повинно дорівнювати 0 при підборі параметру  $x$  (комірка згідно зауваження).

Контрольний розрахунок:  $x = 65 \text{ м}^3$ , тобто при згоранні  $65 \text{ м}^3$  природного газу виділяється  $Q_2 = x \cdot q$  кДж теплоти.

Результати надати в таблиці 3.15.

Таблиця 3.15 - Тепловий баланс трубчастої печі

Прихід теплоти в піч	Кількість		Витрата теплоти з печі	Кількість	
	кДж	%		кДж	%
З сумішшю природного газу та водяної пари при $t_0$	$Q_1$		З парогазовою сумішшю на виході з печі при $t_{кг}$	$Q_4$	
Теплота спалювання природного газу	$Q_2$		З димовими газами з печі при $t_{дг}$	$Q_5$	
Теплота реакції при $0^\circ\text{C}$	$Q_3$		Втрати в оточуюче середовище	$Q_6$	
Всього			Всього		

Таблиця 3.16 – Контрольний розрахунок теплового балансу трубчастої печі

Прихід теплоти в піч			Витрата теплоти з печі		
	кДж	%		кДж	%
З сумішшю природного газу та водяної пари при $t_0$	433785	13,73	З парогазовою сумішшю на виході з печі при $t_{кг}$	814276,91	25,78
Теплота спалювання природного газу	2724182	86,26	З димовими газами з печі при $t_{дг}$	1787073,2	56,58
			Втрати в оточуюче середовище	83740	2,651
			Теплота реакції при $0^\circ\text{C}$	472877,36	14,97
Всього	3157967	100	Всього	3157967,5	100

### 3.2.3 РОЗРАХУНОК КІЛЬКОСТІ РЕАКЦІЙНИХ ТРУБ

У сучасних установках виробництва аміаку, метанолу й водню великої потужності найбільше розповсюдження одержали прямоточні багаторядні трубчасті печі з верхнім полум'яним обігрівом. Трубчаста піч (рисунок 3.2) має два блоки, які об'єднані в один агрегат: топкової (радіаційної) камери і блоку використання теплоти димових газів (камери конвекції) з допоміжною піччю 17. До основних переваг таких печей відносяться їх компактність і відносно невеликі теплові втрати. У радіаційній камері паралельно встановлено дванадцять трубних екранів, кожен з яких об'єднує сорок дві реакційні труби. Діаметр реакційної труби 114 x 21 мм, висота близько 11 м, довжина частини, що обігривається, 9 м, матеріал жароміцна сталь типу 45Х25Н20С.

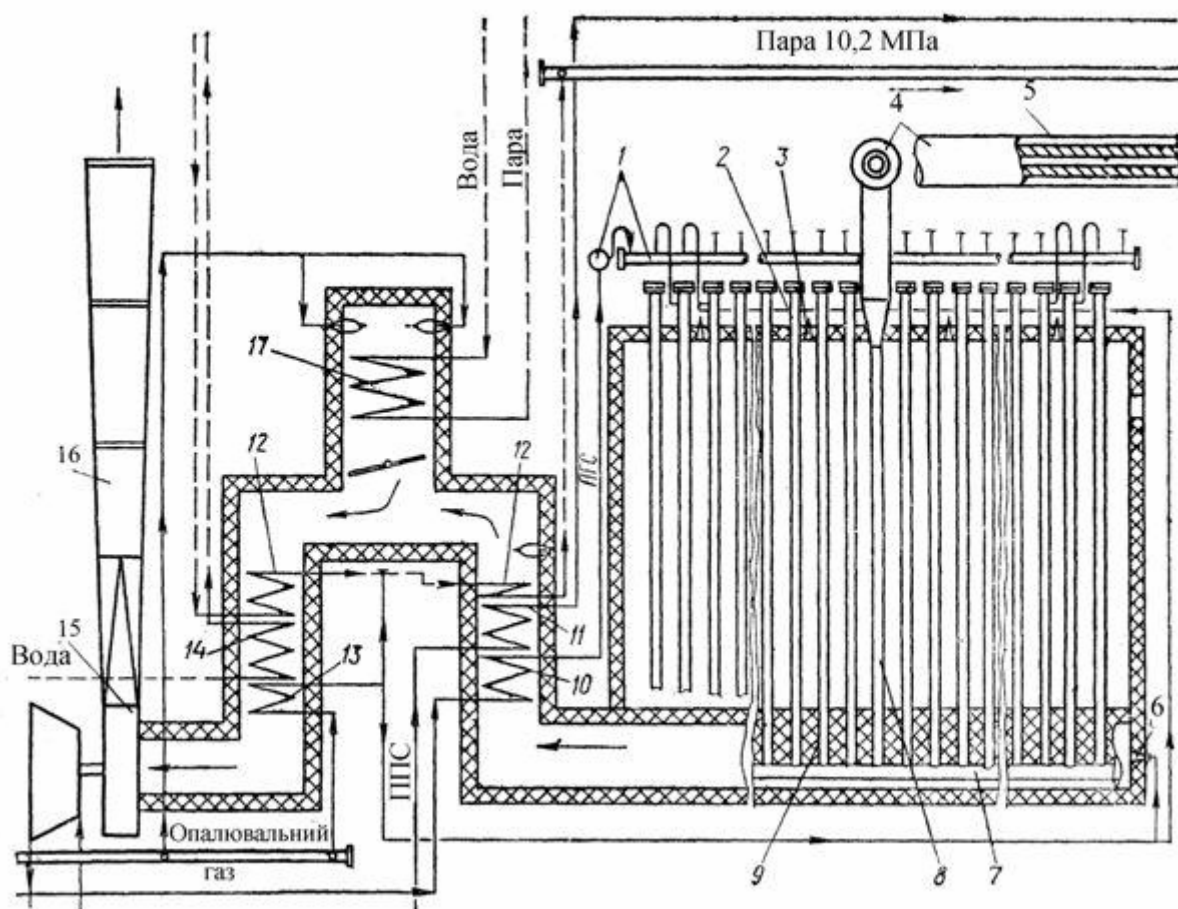


Рисунок 3.2 – Трубчаста піч.

Труби кожного ряду уварені в нижній збірник-колектор із кроком поміж трубами 230 мм. Колектор діаметром  $142 \times 19$  мм виготовлений із нікелю, футерований блоками з легкого вогнетривкого бетону. Реакційні труби закріплені до балок на пружинах; секції труб вільно розташовані в топковому просторі. При нагріванні печі відбувається рівномірне збільшення довжини труб усього ряду (секції). Кільцеві зазори поміж реакційними трубами й склепінням топкової камери ущільнюються вогнетривкими сальниковими пристроями.

Парогазова суміш (ПГС) із секційних колекторів 1 рівномірно розподіляється за газопідвідними трубками поміж реакційними трубами 2. У реакційних трубах на нікелевому каталізаторі протікає парова конверсія вуглеводнів. Конвертований газ із труб поступає в секційні колектори 7 і за газопідвідними трубами 8 поступає в загальний збірний колектор 4, який футерований теплоізоляційним бетоном і розміщений у водяній оболонці 5. Далі конвертований газ поступає в змішувач шахтного реактора пароповітряної конверсії.

Топкова камера футерована високоякісним легким шамотом. Загальна товщина футерівки складає біля 150 мм. Температура зовнішньої металевої обшивки печі не повинна перевищувати 330 К. Вогнетривкі блоки склепіння топкової камери підвішені на металевих шарнірних крюках. Камера має оглядові вікна, люки-лази та облицьована зварним кожухом товщиною 5 мм.

Обігрівання реакційних труб здійснюється факельними інжекційними пальниками 3, котрі розташовані в склепінні камери поміж рядами реакційних труб, 12 рядів реакційних труб обігріваються пальниками (13 рядів по 20 шт.). Димові гази відводяться через газоходи 9, що розташовані поміж трубними екранами, і при температурі 1173–1370 К направляються в конвективну камеру. У торцевій стіні кожного газоходу встановлено додаткові пальники 6, необхідні для розігрівання печі. Після досягнення нормального режиму роботи печі ці пальники повністю відключаються.

Димові гази після конвективної камери димососами 15 при температурі не більше 433–473 К викидаються через димову трубу 16 в атмосферу.

Контроль за температурним режимом печі й управління усіма технологічними процесами здійснюється з центрального пульта управління (ЦПУ). Основним недоліком реакційної камери трубчастої печі цього типу є те, що відключити одну або декілька реакційних труб (при їх аварійному стані) без зупинки всього агрегату неможливо.

У блоці, де використовується тепло, розташовані наступні по ходу димових газів підігрівачі: підігрівач початкової парогазової суміші 10, підігрівач пароповітряної суміші (ППС) 11, два ступеня пароперегрівача пару (10,8 МПа) 12, економайзер живильної води 14, підігрівач топкового газу 13. Продуктивність трубчастої печі за природним газом складає 38–40 тис. нм<sup>3</sup>/год.

Нижче надано ескіз реакційної труби.

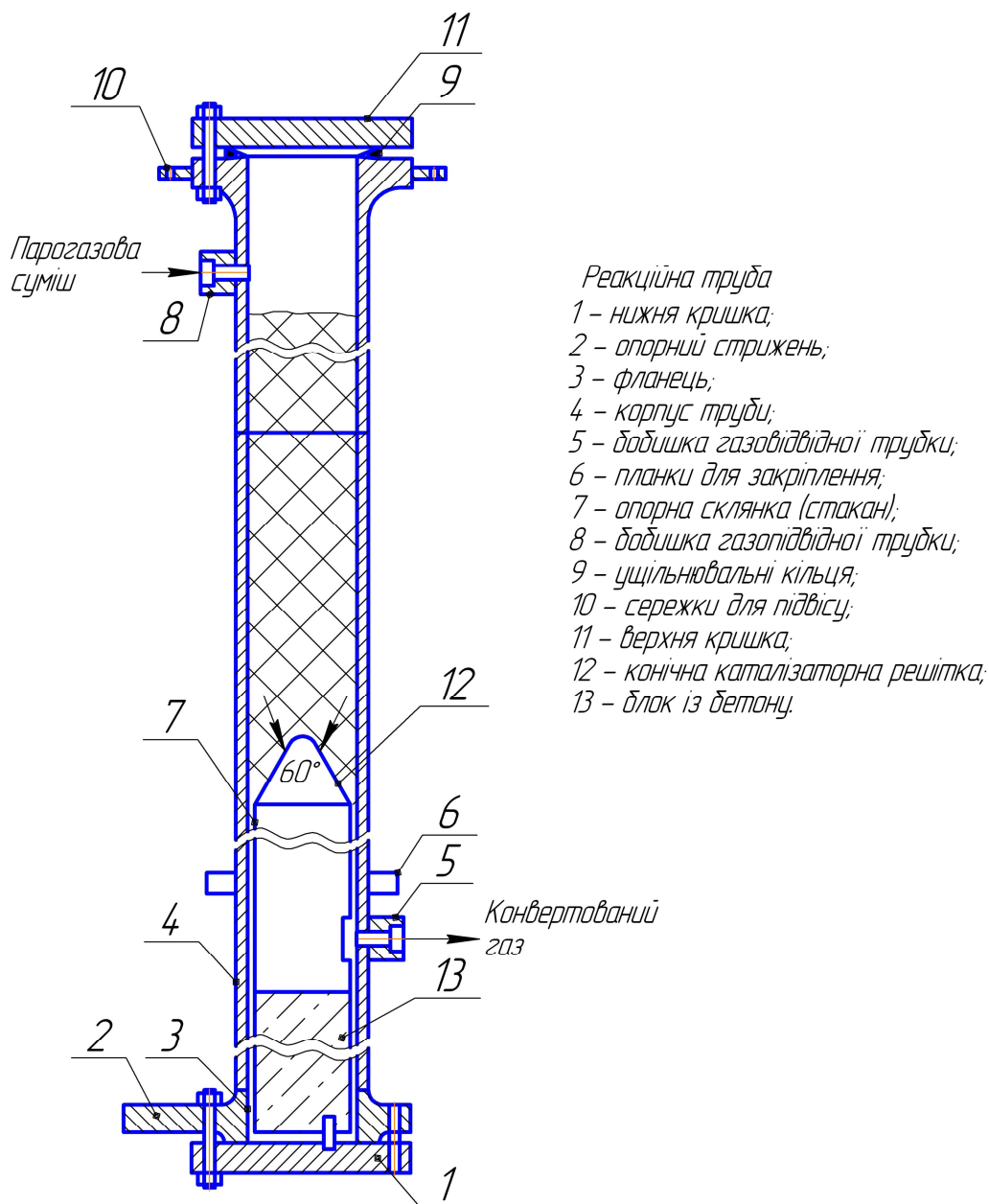
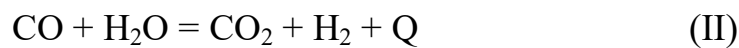
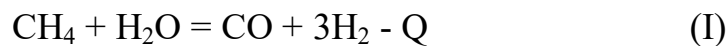


Рисунок 3.3 Рекційна труба.

Мета розрахунку: визначення часу контакту інтегруванням кінетичного рівняння, об'єму каталізатора і кількості реакційних труб, складання матеріального балансу.

Парова каталітична конверсія природного газу (ПГ), основною складовою частиною якого є метан, протікає на нікелевому каталізаторі згідно рівнянь:



Швидкість парової каталітичної конверсії метану під тиском до 4 МПа в реакторі ідеального витіснення описується рівнянням:

$$\frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = K \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}} \left( 1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \right), \quad (III)$$

де  $P_i$  - парціальний тиск компонента;  $\tau$  - час контакту;

$K$  - константа швидкості реакції (I);

$K_1$  - константа рівноваги реакції (I).

Необхідна температура в реакційних трубах підтримується за рахунок спалювання природного газу в міжтрубному просторі. Для спрощення розрахунків неадіабатичного реактора, яким є трубчата піч, зводиться до розрахунку ізотермічного реактора при середній температурі:

$$T_c = 68,5 \cdot H^{0,46} + 823,$$

де  $H$  – довжина труби в зоні обігріву, м.

Константа швидкості розраховується при середній температурі:

$$\lg K = 6,3 - 4720/T_c.$$

Константа рівноваги  $K_1$  розраховується при температурі на виході  $T$ :

$$\lg K_1 = -\frac{9840}{T} + 8.343 \lg T - 2.059 \cdot 10^{-3} T + 0.178 \cdot 10^{-6} T^2 - 11.96$$

При кількості вихідного газу (метану) 1 моль (або 1 м<sup>3</sup>), об'ємному (молярному) співвідношенні пара/газ =  $N$  на вході в реактор і з урахуванням стехіометрії вищенаведених реакцій число моль (або м<sup>3</sup>)  $n_i$  і парціальні тиски  $P_i$  компонентів конвертованого газу розраховують згідно рівнянь нижче наведеної таблиці.

У цих рівняннях не враховано присутність у вихідному газі водню, що поступає з азотоводневою сумішшю (10% об'єму природного газу) на гідрування сполук сірки. В складі ПГ відсутні також всі гомологи метану – вуглеводні представлені тільки метаном. Ці фактори не мають значного впливу

на розрахунок об'єму каталізатора з врахуванням досить великого коефіцієнта запасу каталізатора.

Розрахунок складу сухого (с.г.) і вологого (в.г.) газу

Кількість моль, с.г.	Кількість моль, в. г.	Парціальний тиск, в.г.
$n_{CH_4} = 1 - x;$	$n_{CH_4} = 1 - x;$	$P_{CH_4} = \frac{P \cdot (1 - x)}{1 + N + 2x};$
$n_{CO_2} = x \cdot y;$	$n_{CO_2} = x \cdot y;$	$P_{CO_2} = \frac{P \cdot x \cdot y}{1 + N + 2x};$
$n_{CO} = x - x \cdot y;$	$n_{CO} = x - x \cdot y;$	$P_{CO} = \frac{P \cdot (x - x \cdot y)}{1 + N + 2x};$
$n_{H_2} = 3x + x \cdot y;$	$n_{H_2} = 3x + x \cdot y;$	$P_{H_2} = \frac{P \cdot (3x + x \cdot y)}{1 + N + 2x};$
$n_{H_2O} = 0;$	$n_{H_2O} = N - x - x \cdot y;$	$P_{H_2O} = \frac{P \cdot (N - x - x \cdot y)}{1 + N + 2x},$
$\sum n = 1 + 3x + x \cdot y.$	$\sum n = 1 + N + 2x.$	Загальний тиск Р

Ступінь перетворення метану за реакцією (I) дорівнює:

$$X = \frac{P_{CH_4}^0 - P_{CH_4}}{P_{CH_4}^0}$$

Звідки  $dP_{CH_4} = -P_{CH_4}^0 \cdot dx$ , де  $P_{CH_4}^0$  - парціальний тиск метану у вихідній парогазовій суміші  $P_{CH_4}^0 = \frac{P}{1 + N}$ . З урахуванням вище наведених формул рівняння швидкості (III) приймає вигляд:

$$\frac{dx}{d\tau} = K \cdot \frac{(1-x) \cdot (1+N)}{P \cdot (3x+x \cdot y)} \cdot \left[ 1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{(x-x \cdot y) \cdot (3x+x \cdot y)^3 \cdot P^2}{(1-x) \cdot (N-x-x \cdot y) \cdot (1+N+2x)^2} \right]. \quad (IV)$$

Позначимо як dS функцію, що містить змінні рівняння (IV):

$$dS = \frac{(3x+x \cdot y) \cdot dx}{(1-x) \cdot \left[ 1 - \frac{(x-x \cdot y) \cdot (3x+x \cdot y)^3 \cdot P^2}{K_1 \cdot (1-x) \cdot (N-x-x \cdot y) \cdot (1+N+2x)^2} \right]}, \quad (V)$$



яку визначають числовим інтегруванням від нуля до  $x$  по  $x$  при фіксованому  $y$  (значення  $y$  визначається положенням рівноваги реакції (II), що встановлюється практично миттєво).

$$\text{Тоді час контакту, с} \quad \tau = \frac{P \cdot S}{K \cdot (1 + N)},$$

а об'єм каталізатору, що завантажується у труби:

$$V_{cat} = \frac{V_0 \cdot \tau \cdot T \cdot K_{zap} \cdot (1 + N)}{3600 \cdot P \cdot 273 \cdot A \cdot C},$$

де  $V_0$  - витрата сухої газової суміші,  $\text{нм}^3/\text{год}$ .  $V_0 = \frac{(R + 0.1R)}{24} Q$  ; значення інших параметрів - дивись вихідні дані.

$$\text{Кількість реакційних труб:} \quad n = \frac{4 \cdot V_{cat}}{3,14 \cdot H \cdot (D - 2B)^2},$$

де  $D$  - зовнішній діаметр труби, м;  $B$  - товщина стінки труби, м.

За результатами розрахунку  $n$  вибирається стандартна трубчата піч з кількістю реакційних труб 200 або 500 для забезпечення продуктивності за аміаком 600 або 1360 т/добу, відповідно.

Вихідні дані

Продуктивність за аміаком  $Q = 600$  т/добу.

Витрата (тільки на технологію) природного газу на 1 т аміаку  $R_0 = 666,67$   $\text{м}^3$ . Співвідношення пара/газ  $N = 3,7$ .

Тиск процесу  $P = 3,2$  МПа. Температура на виході  $T = 1098$  К.

Ступінь перетворення  $\text{CH}_4$  -  $X = 0,688$ ,  $\text{CO}$  -  $Y = 0,344$ .

Розміри труби: зовнішній діаметр  $D = 0,134$  м, товщина стінки  $B = 0,016$  м, довжина зони  $Z$ , що обігрівається = 12 м.

Ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатора  $\partial = 0,2$ .

Порозність насадки  $A = 0,5$ .

Коефіцієнт запасу  $K_3 = 2$ .

Кількість кроків інтегрування  $nn = 20$ .

*Алгоритм розрахунку*

1) Константа рівноваги:

$$\lg K_1 = -9840/T + 8,343001 \cdot \lg T - 0,002059 \cdot T + 1,78 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 11,96 = 2,3998.$$

$$K_1 = 10^{\lg K_1} = 251,082.$$

2) Середня інтегральна температура:

$$T_c = 68,5 \cdot (Z^{0,46}) + 823 = 1037,84 \text{ К.}$$

3) Константа швидкості:

$$K_2 = 10^{(6,3 - 4720/T_c)} = 56,505. \text{ Тиск } P_0 = 10P = 32 \text{ атм.}$$

4) Крок інтегрування:

$$H = X/nn = 0,688/20 = 0,0344.$$

5) Обчислюємо для всіх 20 ділянок значення:

$$X_{1i} = X_{1i-1} + H; \quad X_{2i} = (X_{1i} - X_{1i} \cdot Y) \cdot (3 \cdot X_{1i} + X_{1i} \cdot Y)^3 \cdot P_0^2;$$

$$X_{3i} = K_1 \cdot (1 - X_{1i}) \cdot (N - X_{1i} - X_{1i} \cdot Y) \cdot (1 + N + 2 \cdot X_{1i})^2;$$

$$X_{4i} = (3 \cdot X_{1i} + X_{1i} \cdot Y) / (1 - X_{1i}) / (1 - X_{2i} / X_{3i}); \quad S_{1i} = X_{4i} \cdot H; \quad S_1 = \Sigma(S_{1i}).$$

*Умова: значення  $X_{4i}$  повинні бути більше 0. Якщо  $X_{4i} < 0$ , потрібно підвищити температуру на виході ( $T$ ). Додати примітку, що містить вказівку на це. Застосувати до комірок  $X_{4i}$  умовне форматування.*

6) Час контакту:

$$t_1 = P_0 \cdot S_1 / K_2 / (1 + N) = 0,34 \text{ с,}$$

Час контакту з урахуванням ступені використання поверхні каталізатора:

$$t_2 = t_1 / \partial = 1,7 \text{ с.}$$

7) Витрата газу:

$$V_0 = (R_0 + 0,1 \cdot R_0) \cdot Q / 24 = 18333,43 \text{ м}^3/\text{год.}$$

8) Об'єм каталізатора:

$$V_{\text{кат}} = t_2 \cdot V_0 \cdot (1 + N) \cdot T \cdot K_3 / 3600 / A / P_0 / 273 = 20,435 \text{ м}^3.$$

9) Кількість труб:

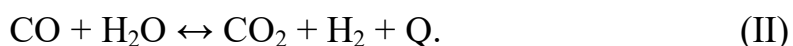
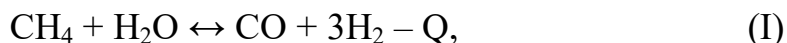
$$n_{\text{тр}} = (V_{\text{кат}} \cdot 4) / (Z \cdot 3,14 \cdot (D - 2 \cdot B)^2) = 208,5$$

(у сусідній комірці використати функцію «округлвверх», число розрядів 0).

### 3.3 ПАРОПОВІТРЯНА КОНВЕРСІЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

#### 3.3.1 ЗАГАЛЬНИЙ МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС

Паро - повітряна каталітична конверсія метану – друга ступінь конверсії природного газу (ПГ), що перебігає в шахтному реакторі на нікелевому каталізаторі згідно оборотних реакцій:



В умовах конверсії вплив екзотермічної реакції (II) є незначним і компенсацію ендоефекту парової конверсії метану (I) проводять за рахунок горіння частини водню:



При цьому з повітрям дозується необхідна кількість азоту для синтезу аміаку на відповідній наступній стадії процесу виробництва аміаку.

Шахтний реактор пароповітряної конверсії призначено для проведення практично повної конверсії метану, що залишився в газі після трубчастої печі, і додавання в склад отриманого технологічного газу необхідної кількості атмосферного азоту. Апарат (рисунок 3.4) має вертикально розташовану металеву обичайку з маловуглецевої сталі. Верхня конусна частина апарату є основою для змішувача повітря й парогазової суміші. Нижня частина обичайки закінчується конічним днищем із двома боковими відводами конвертованого газу. У середині реактор футерований монолітним вогнетривним бетоном, товщиною біля 300 мм. Верхня частина апарату виконана з корунду високої чистоти.

Шахтний реактор зовні захищається водяною оболонкою. У блоці парового риформінгу природного газу він скомпонований із трубчастою піччю, котлами-утилізаторами й парозбірником.

Конвертований газ при температурі 1080 – 1100 К поступає із трубчастої печі футерованим колектором у змішувач шахтного реактора, туди ж компресором подається технологічне повітря. Газ у корпус змішувача

подається тангенційно, повітря – зверху. Температура пароповітряної суміші на вході в реактор складає 755 – 773 К. При змішуванні потоків швидкість витікання повітря із сопел розподільчого пристрою сягає 60 м/с, швидкість руху газу в циліндричній частині змішувача – 20 м/с. Теплове навантаження у вільному об’ємі шахтного реактору складає біля  $117 \cdot 10^6$  кДж/м<sup>3</sup>. Середня температура парогазової суміші над каталізатором після зв’язування кисню повітря горючими компонентами конвертованого газу, головним чином воднем, дорівнює 1573 К.

Схема завантаження апарату: на опорне склепіння, яке виготовлено з фасонних корундових виробів, розташовують три шари корундових кульок із діаметрами відповідно 70, 50 і 20 мм; потім – нікелевий каталізатор із кілець або циліндрів у кількості 32 м<sup>3</sup>; далі – 6 м<sup>3</sup> алюмо-хромового каталізатору і на нього за периметром апарату розташовують кругову корундову цеглу, а потім усю поверхню каталізатора закривають щільно розташованими шестигранними корундовими плитами, які мають по 12 або 9 отворів для проходження газу. Плитки в центрі отворів не мають. Така конструкція корундової решітки над шаром каталізатора забезпечує низькі температурні градієнти у поперечному перерізі шару каталізатора й рівномірне розподілення потоків газу. Загальний гідравлічний опір апарату при проектному навантаженні не повинен перевищувати 0,1 МПа. Температура газу на виході із реактора знаходиться у діапазоні 1273–1373 К.

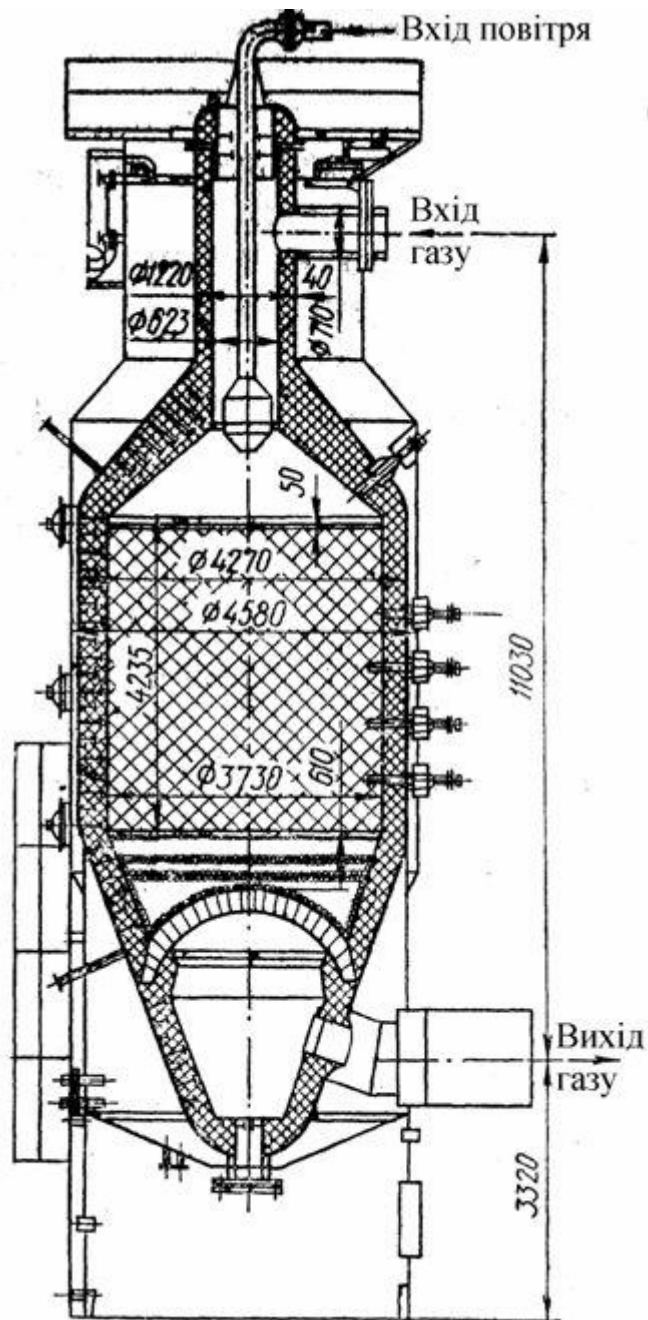


Рисунок 3.4 – Шахтний конвертор.

*Мета роботи: розрахунок витрати повітря в реактор і складу сухого та вологого конвертованого газу.*

### ***Вихідні дані***

Продуктивність цеха за аміаком, т/добу  $Q = 600$ .

Витрата природного газу на технологічні потреби,  $\text{м}^3/\text{т NH}_3$

$RS1 = 632,28$ .

Витрата сухого газу,  $\text{м}^3$ , після трубчастої печі на 1 т аміаку

$$R_0 = 2301,9.$$

Співвідношення пара/газ після трубчастої печі  $N_1 = 0,7179$ .

Температура на виході з конвертора, К  $T_{\text{вих}} = 1273$ .

Співвідношення  $(\text{CO} + \text{H}_2)/\text{N}_2$  на виході з конвертора  $W = 3,14$ .

Концентрації компонентів у газі на виході трубчастої печі (вхід в шахтний реактор), частки;  $C_i$  (див. таблицю 3.17).

Вміст  $\text{CH}_4$  в сухому конвертованому газі, частки,  $C^{\text{к}}_{\text{CH}_4} = 0,003$ .

Склад повітря, що подається в реактор, частки:

$$\text{O}_2 - C^{\text{п}}_{\text{O}_2} = 0,21; \text{N}_2 - C^{\text{п}}_{\text{N}_2} = 0,78; \text{Ar} - C^{\text{п}}_{\text{Ar}} = 0,01.$$

Позначимо витрати газів і пари,  $\text{м}^3/\text{год.}$ :

$V_1$  – сухого газу на вході в шахтний конвертор (виході з трубчастої печі);  $V$  – сухого конвертованого газу на виході шахтного конвертора;  
 $y$  – повітря в шахтний конвертор;  $z$  – водяної пари, що реагує з метаном і CO, мінус витрата водяної пари, що утворилась за реакцією горіння водню.

Витрати газів на виході,  $\text{м}^3/\text{год.}$ :  $a - \text{CO}_2$ ;  $b - \text{CO}$ ;  $v - \text{H}_2$ ;

$N$  - співвідношення пара/газ на вході в шахтний конвертор (враховує додавання водяної пари до вологого газу з трубчастої печі).

Складаємо балансові рівняння за елементами для парогазової суміші на вході і виході з конвертора, враховуючи склад *сухого* газу (частки) після трубчастої печі (таблиця 3.17) і після шахтного реактора (таблиця 3.19) та склад повітря.

Баланс по C:

$$\begin{aligned} C_{\text{CH}_4} \cdot V_1 + C_{\text{CO}} \cdot V_1 + C_{\text{CO}_2} \cdot V_1 &= a + b + C^{\text{к}}_{\text{CH}_4} \cdot V; \\ V_1 \cdot (C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2}) &= a + b + C^{\text{к}}_{\text{CH}_4} \cdot V. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Баланс по  $\text{H}_2$ :  $C_{\text{H}_2} \cdot V_1 + 2 \cdot C_{\text{CH}_4} \cdot V_1 + N \cdot V_1 = v + C^{\text{к}}_{\text{CH}_4} \cdot V \cdot 2 + (N \cdot V_1 - z);$

$$V_1 \cdot (C_{\text{H}_2} + 2 \cdot C_{\text{CH}_4}) = v + C^{\text{к}}_{\text{CH}_4} \cdot V \cdot 2 - z. \quad (3.32)$$

Баланс по  $\text{O}_2$ :  $C_{\text{CO}_2} \cdot V_1 + 0,5 \cdot C_{\text{CO}} \cdot V_1 + 0,5 \cdot N \cdot V_1 + C^{\text{п}}_{\text{O}_2} y = a + 0,5b + 0,5(N \cdot V_1 - z);$

$$V_1 \cdot (C_{CO_2} + 0.5 \cdot C_{CO}) + C_{O_2}^n \cdot y = a + 0,5b - 0,5e \quad (3.33)$$

Загальний об'єм сухого газу на виході із конвертора:

$$\begin{aligned} V &= a + b + e + C_{CH_4}^k \cdot V + C_{N_2} \cdot V_1 + C_{Ar} \cdot V_1 + C_{N_2}^n \cdot y + C_{Ar}^n \cdot y; \\ V &= a + b + e + C_{CH_4}^k \cdot V + (C_{N_2} + C_{Ar}) \cdot V_1 + (C_{N_2}^n + C_{Ar}^n) \cdot y; \\ V &= a + b + e + C_{CH_4}^k \cdot V + (C_{N_2} + C_{Ar}) \cdot V_1 + y \cdot M1, \end{aligned} \quad (3.34)$$

де  $M1$  сума концентрацій, частки об'ємні, азоту і аргону в повітрі

$$M1 = (C_{N_2}^n + C_{Ar}^n) \quad (3.35)$$

Витрата повітря у визначається витратою азоту. Співвідношенням водню до азоту

$$W = \frac{CO + H_2}{N_2} = \frac{b + e}{V_1 \cdot C_{N_2} + C_{N_2}^n \cdot y} \quad (3.36)$$

Віднімемо рівняння (3.34) від рівняння (3.31) і одержимо:

$$V_1 \cdot (C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2}) - V = a + b + C_{CH_4}^k \cdot V - a - b - e - C_{CH_4}^k \cdot V - (C_{N_2} + C_{Ar}) \cdot V_1 - y \cdot M1$$

Після спрощення:

$$\begin{aligned} V &= V_1 \cdot (C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2} + C_{N_2} + C_{Ar}) + e + y \cdot M1 \\ V &= M2 + e + y \cdot M1 \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$M2 = V_1 \cdot (C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2} + C_{N_2} + C_{Ar}) \quad (3.38)$$

Разом з цим  $V$  можна визначити з рівняння (3.34):

$$V = (a + b + e + (C_{N_2} + C_{Ar}) \cdot V_1 + (C_{N_2}^n + C_{Ar}^n) \cdot y) / (1 - C_{CH_4}^k) \quad (3.39)$$

Розрахувати значення  $V$  за рівнянням (3.37) та (3.38), порівняти отримані величини та зробити відповідний висновок.

Визначимо величину  $b$  з рівняння (3.36):

$$b = W \cdot (C_{N_2} \cdot V_1 + C_{N_2}^n \cdot y) - e \quad (3.40)$$

Підставимо у рівняння (3.31) значення  $b$  і  $V$  із рівнянь (3.40) і (3.37):

$$\begin{aligned} a &= V_1 \cdot (C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2} - W \cdot C_{N_2}) + e \cdot (1 - C_{CH_4}^k) - \\ &- y \cdot (W \cdot C_{N_2}^n + C_{CH_4}^k \cdot M1) - C_{CH_4}^k \cdot M2 \end{aligned} \quad (3.41)$$

Підставимо у рівняння (3.32) значення  $V$  з рівняння (3.37) і отримаємо:

$$z = \epsilon \cdot (1 + 2 \cdot C_{CH_4}^K) + 2 \cdot C_{CH_4}^K \cdot M1 \cdot y - V_1 \cdot (C_{H_2} + 2 \cdot C_{CH_4}) + 2 \cdot C_{CH_4}^K \cdot M2 \quad (3.42)$$

Від'ємне значення величини  $z$  вказує на те, що кількість водяної пари, що утворилась при згоранні водню з киснем повітря, перевищує витрати пари на реакцію з метаном і CO.

Після підстановки знайдених значень  $a$ ,  $b$ ,  $z$  у рівняння (3.33) одержимо:

$$y = L1 - L2 \cdot (M2 + \epsilon), \quad (3.43)$$

$$\text{де } L1 = \frac{M4}{M3}, \quad (3.44)$$

$$L2 = \frac{2 \cdot C_{CH_4}^K}{M3}, \quad (3.45)$$

$$M3 = C_{O_2}^n + 0,5 \cdot W \cdot C_{N_2}^n + 2 \cdot C_{CH_4}^K \cdot M1, \quad (3.46)$$

$$M4 = V_1 \cdot (0,5 \cdot C_{CO} + 2 \cdot C_{CH_4} + 0,5 \cdot C_{H_2} - 0,5 \cdot C_{N_2} \cdot W). \quad (3.47)$$

Константа рівноваги реакції  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ , що визначає практичну концентрацію учасників цієї реакції, при температурі  $T = T_{\text{вих}}$ :

$$Kp = 10^{(2217,5/T + 0,297 \cdot \log_{10}(T) + 0,0003525 \cdot T - 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 3,26)} \quad (3.48)$$

$$Kp = \frac{[C_{CO_2}]^* \cdot [C_{H_2}]^*}{[C_{CO}]^* \cdot [C_{H_2O}]^*} = \frac{a \cdot \epsilon}{b \cdot (N \cdot V_1 - z)}. \quad (3.49)$$

Після підстановки значень  $a$ ,  $b$ ,  $z$  і  $y$  в рівняння (3.49) одержимо:

$$\epsilon^2 \cdot (L4 - Kp \cdot L7) - \epsilon \cdot (L3 - Kp \cdot L6) - Kp \cdot L5 = 0, \quad (3.50)$$

де

$$L3 = L1 \cdot W \cdot C_{N_2}^n + L1 \cdot C_{CH_4}^K \cdot M1 - C_{CH_4}^K \cdot M2 - V_1 \cdot (C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2} - W \cdot C_{N_2}) \quad (3.51)$$

$$L4 = L2 \cdot W \cdot C_{N_2}^n + L2 \cdot C_{CH_4}^K \cdot M1 + 1 - C_{CH_4}^K \quad (3.52)$$

$$L5 = V_1 \cdot W \cdot C_{N_2}^n \cdot M5 + W \cdot L1 \cdot M5 \cdot C_{N_2}^n \quad (3.53)$$

$$L6 = W \cdot C_{N_2}^n \cdot L2 \cdot M5 + M5 + W \cdot C_{N_2}^n \cdot V_1 \cdot M6 + W \cdot C_{N_2}^n \cdot L1 \cdot M6 \quad (3.54)$$

$$L7 = W \cdot C_{N_2}^n \cdot L2 \cdot M6 + M6 \quad (3.55)$$

$$M5 = V_1 \cdot (N + C_{H_2} + 2 \cdot C_{CH_4}) + 2 \cdot C_{CH_4}^K \cdot M2 - 2 \cdot C_{CH_4}^K \cdot M1 \cdot L1 \quad (3.56)$$

$$M6 = 1 + 2 \cdot C_{CH_4}^K - 2 \cdot C_{CH_4}^K \cdot M1 \cdot L2 \quad (3.57)$$



Дійсний корінь рівняння (3.50):

$$e = \frac{(L3 - Kp \cdot L6) + \sqrt{(L3 - Kp \cdot L6)^2 - 4 \cdot (L4 - Kp \cdot L7) \cdot (-Kp \cdot L5)}}{2 \cdot (L4 - Kp \cdot L7)}. \quad (3.58)$$

1) Витрата сухого газу на задану продуктивність, м<sup>3</sup>/год:

$$V_1 = R_o \cdot Q / 24 = 600 \cdot 2301,9 / 24 = 57547,5.$$

2) Продуктивність відділення конверсії за ПГ, м<sup>3</sup>/год

$$RS = RS1 \cdot Q / 24 = 15807.$$

3) Витрата водяної пари, що подається з метою безпеки в трубопровід подачі повітря - 15% від витрати природного газу на конверсію, м<sup>3</sup>/год;

$$RV = RS \cdot 15 / 100 = 15807 \cdot 15 / 100 = 2371,07.$$

4) Витрата водяної пари на виході з трубчастої печі, м<sup>3</sup>/год:

$$RV_1 = N_1 \cdot V_1 = 0,7179 \cdot 57547,5 = 41313,35.$$

5) Відношення пара/газ перед конвертором метану другої ступені складе:

$$N = (RV_1 + RV) / V_1 = 0,7591.$$

6) Константа рівноваги реакції  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ , що визначає практичну концентрацію учасників цієї реакції, при температурі

$T = T_{вих}$ :

$$Kp = 10^{(2217,5/T + 0,297 \cdot \log_{10}(T) + 0,0003525 \cdot T - 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 3,26)}$$

Сума концентрацій, частки об'ємні, азоту і аргону в повітрі

$$M1 = (C_{N_2}^n + C_{Ar}^n).$$

7) Розрахувати допоміжні коефіцієнти:

Розрахунок величини M2 (рівняння 3.38), M3 (рівняння 3.46), M4 (рівняння 3.47), L1 (рівняння 3.44), L2 (рівняння 3.45), L3 (рівняння 3.51), L4 (рівняння 3.52), M5 (рівняння 3.56), M6 (рівняння 3.57), L5 (рівняння 3.53), L6 (рівняння 3.54), L7 (вирази до рівняння 3.55).

Розрахунок величини v з рівняння (3.58), потім знаходять величини y з рівняння (3.43), г з рівняння (3.42) Наступний крок - розрахунок a з рівняння (3.41), б з рівняння (3.40).

8) Витрата сухого газу на виході:

$$V = M2 + v + y \cdot M1$$

Матеріальний баланс звести в таблиці 3.17 і 3.19.

Таблиця 3.17 - Склад газу після трубчатого печі (вхід в 2 ступінь)

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м <sup>3</sup> /год.	%	м <sup>3</sup> /год.	%
1	2	3	4	5
CH <sub>4</sub>			$C_{CH_4} \cdot V_1$	$C_{CH_4} \cdot 100=9,50$
CO			$C_{CO} \cdot V_1$	$C_{CO} \cdot 100=9,85$
CO <sub>2</sub>			$C_{CO_2} \cdot V_1$	$C_{CO_2} \cdot 100=9,80$
H <sub>2</sub>			$C_{H_2} \cdot V_1$	$C_{H_2} \cdot 100=69,77$
N <sub>2</sub>			$C_{N_2} \cdot V_1$	$C_{N_2} \cdot 100=1,07$
Ar			$C_{Ar} \cdot V_1$	$C_{Ar} \cdot 100=0,01$
H <sub>2</sub> O	RV <sub>1</sub>		—	—
Всього:	RV <sub>1</sub> + V <sub>1</sub>	Σ	V <sub>1</sub>	Σ

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 3.18

Таблиця 3.18 – Контрольний розрахунок складу газу після трубчатого печі

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м <sup>3</sup> /год.	%	м <sup>3</sup> /год.	%
CH <sub>4</sub>	5467,0	5,5	5467,01	9,5
CO	5668,4	5,73	5668,42	9,85
CO <sub>2</sub>	5639,65	5,70	5639,6	9,8
H <sub>2</sub>	40150,89	40,61	40150,8	69,77
N <sub>2</sub>	615,75	0,62	615,75	1,07
Ar	5,75	0,005	5,75	0,01
H <sub>2</sub> O	41313,35	41,78	—	—
Всього:	98860,85	100	57547,5	100

Таблиця 3.19 - Склад газу після шахтного конвертора метану

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м <sup>3</sup> /год.	%	м <sup>3</sup> /год.	%
CH <sub>4</sub>			$C^k_{CH_4} \cdot V$	$C^k_{CH_4} \cdot 100$
CO			$\bar{b}$	$\bar{b}/V \cdot 100$
CO <sub>2</sub>			$a$	
H <sub>2</sub>			$\bar{v}$	
N <sub>2</sub>			$C_{N_2} \cdot V_1 + C^p_{N_2} \cdot y$	
Ar			$C_{Ar} \cdot V_1 + C^p_{Ar} \cdot y$	
H <sub>2</sub> O	$RV_1 + RV - z$		—	—
Всього:	$RV_1 + RV - z + V$	$\Sigma$	$V$	$\Sigma$

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 3.20

Таблиця 3.20 – Контрольний розрахунок складу газу після шахтного реактору

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м <sup>3</sup> /год	%	м <sup>3</sup> /год	%
CH <sub>4</sub>	246,62	0,19	246,6	0,3
CO	10242,82	7,9	10242,8	12,45
CO <sub>2</sub>	6285,66	4,85	6285,6	7,64
H <sub>2</sub>	46977,27	36,27	46977,27	57,14
N <sub>2</sub>	18222,96	14,07	18222,96	22,16
Ar	231,4881	0,17	231,48	0,28
H <sub>2</sub> O	47298,8	36,52	—	—
Всього:	129505,6	100	82206,81	100

### Матеріальний баланс зони змішування

*Мета роботи: визначення складу газу перед подачею в зону горіння.*

При відсутності будь яких хімічних реакцій маємо скласти таблицю 3.21 матеріального балансу змішувача.

Таблиця 3.21 - Склад газу на виході з зони змішування

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м <sup>3</sup> /год.	%	м <sup>3</sup> /год.	%
CH <sub>4</sub>	$C_{CH_4} \cdot V_1$			
CO	$C_{CO} \cdot V_1$			
CO <sub>2</sub>	$C_{CO_2} \cdot V_1$			
H <sub>2</sub>	$C_{H_2} \cdot V_1$			
N <sub>2</sub>	$C_{N_2} \cdot V_1 + C_{N_2}^n \cdot y$			
O <sub>2</sub>	$C_{O_2}^n \cdot y$			
Ar	$C_{Ar} \cdot V_1 + C_{Ar}^n \cdot y$			
H <sub>2</sub> O	$RV_1 + RV$		—	—
Всього:	$\Sigma$	$\Sigma$	$\Sigma$	$\Sigma$

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 3.22.

Таблиця 3.22 – Контрольний розрахунок складу газу на виході з зони змішування

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м <sup>3</sup> /год.	%	м <sup>3</sup> /год.	%
CH <sub>4</sub>	5467,013	4,41	5467,01	6,8
CO	5668,429	4,57	5668,4	7,07
CO <sub>2</sub>	5639,655	4,5	5639,6	7,03
H <sub>2</sub>	40150,89	32,43	40150,89	50,11
N <sub>2</sub>	18222,96	14,71	18222,96	22,74
O <sub>2</sub>	4740,4	3,82	4740,4	5,91
Ar	231,4881	0,18	231,48	0,28
H <sub>2</sub> O	43684,4	35,28	—	—
Всього:	123805,2	100	80120,83	100

### Матеріальний баланс зони горіння

*Мета роботи: визначення складу газу перед подачею в зону конверсії.*

Приймаємо, що кисень повітря повністю реагує з воднем. Витрата реакційної водяної пари і витрата водню на горіння, м<sup>3</sup>/год., дорівнюють згідно реакції (III)  $2 \cdot C_{O_2}^n \cdot \gamma$ . З врахуванням цих зауважень заповнити наступну таблицю.

Таблиця 3.23 - Склад газу після зони горіння (вхід в зону конверсії)

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м <sup>3</sup> /год.	частки	м <sup>3</sup> /год.	частки
CH <sub>4</sub>	$C_{CH_4} \cdot V_1$			
CO	$C_{CO} \cdot V_1$			
CO <sub>2</sub>	$C_{CO_2} \cdot V_1$			
H <sub>2</sub>	$C_{H_2} \cdot V_1 - 2 \cdot C_{O_2}^n \cdot \gamma$			
N <sub>2</sub>	$C_{N_2} \cdot V_1 + C_{N_2}^n \cdot \gamma$			
Ar	$C_{Ar} \cdot V_1 + C_{Ar}^n \cdot \gamma$			
H <sub>2</sub> O	$RV_1 + RV + 2 \cdot C_{O_2}^n \cdot \gamma$		—	—
Всього:	$\Sigma = V_{гол}$	$\Sigma$	$\Sigma$	$\Sigma$

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 3.22

Таблиця 3.24 – Склад газу після зони горіння (вхід в зону конверсії)

Компонент	Вологий газ		Сухий газ	
	м <sup>3</sup> /год.	частки	м <sup>3</sup> /год.	частки
CH <sub>4</sub>	5467,013	0,045	5467,013	8,29
CO	5668,429	0,047	5668,429	8,60
CO <sub>2</sub>	5639,655	0,047	5639,655	8,55
H <sub>2</sub>	30670,09	0,25	30670,09	46,54
N <sub>2</sub>	18222,96	0,15	18222,96	27,65
Ar	231,4881	0,0019	231,48	0,35
H <sub>2</sub> O	53165,2	0,44	—	—
Всього:	119064,8	1	65899,63	100

Розрахувати і порівняти маси вологого газу для зони змішування, зони горіння і на виході з реактора.

### Теплові розрахунки

Скласти теплові баланси зон змішування та горіння (адіабатичний процес) з метою розрахунку температури на виході кожної зони. Прийняти температуру парогазової суміші на вході в реактор рівною 1093 К, а повітря – 673 К. Прийняти середню теплоємність парогазової суміші рівній 33 кДж/(кмоль·К), а повітря – 29,5 кДж/(кмоль·К). Тепловий ефект реакції (III)  $Q_3=241,83$  кДж/моль. Рекомендується розрахунок провести за киснем, ступінь перетворення якого дорівнює одиниці. В цьому випадку кінцева температура (без врахування зміни об'єму) дорівнює, К:  $T_k=T_0+ Q_3 \cdot 1000 \cdot 2/33$ .

### 3.3.2 КІНЕТИЧНИЙ РОЗРАХУНОК ЗОНИ КОНВЕРСІЇ

*Мета роботи: розрахунок часу контакту і об'єму каталізатору методом числового інтегрування в середовищі Excel.*

Теоретичні відомості щодо кінетики парової конверсії метану надано в п.3.2.3.

Позначимо ступінь перетворення метану через  $X$ , а ступінь перетворення СО через  $Y$ .

Вихідні дані (додаткові)

Тиск процесу, атм  $P = 32$ .

Температура суміші на вході в зону конверсії, К  $T_{вх} = 1611$ .

Ступінь використання поверхні каталізатора, частка  $C = 0,35$ .

Порозність шару каталізатору  $AN = 0,5$ . Коефіцієнт запасу  $K_{зап} = 4$ .

Кількість кроків інтегрування  $n = 50$ .

Алгоритм розрахунку

1. Ступінь перетворення  $CH_4$  і СО за даними таблиць (3.17) і (3.19):

$$X = (C_{CH_4} \cdot V_1 - C_{CH_4}^K \cdot V) / (C_{CH_4} \cdot V_1) = 0,954,$$

$$Y = (X \cdot C_{CH_4} \cdot V_1 + C_{CO} \cdot V_1 - 6) / (X \cdot C_{CH_4} \cdot V_1 + C_{CO} \cdot V_1) = 0,043$$

(в подальших розрахунках  $Y$  залишається постійною величиною при інтегруванні, враховуючи миттєве досягнення рівноваги реакції парової конверсії CO за умовами конверсії).

2. Середня температура

$$T_{\text{сер}} = (T_{\text{вх}} + T_{\text{вих}})/2 = 1442 \text{ К.}$$

3. Коефіцієнт  $a$ , що враховує зміну температури

$$a = \frac{T_{\text{вх}} - T_{\text{вих}}}{X} = 354.38$$

4. Крок інтегрування  $H = dX = X/n$ .

5. Ступінь перетворення  $\text{CH}_4$  на кожному кроці  $X_i = X_{i-1} + H$ .

6. Температура (адіабатичний режим)  $T_i = T_{\text{вх}} - a \cdot X_i$ .

7. Константа швидкості

$$K_{2i} = 10^{6,3 - \frac{4720}{T_i}}$$

8. Константа рівноваги конверсії метану:

$$K_{1i} = 10^{-9840 / T_i + 8,343001 \cdot \lg(T_i) - 0,002059 \cdot T_i + 1,78 \cdot 10^{-7} \cdot T_i^2 - 11,96}$$

В наступних рівняннях використати концентрації компонентів  $n_i^0$ , об'ємні (молярні) частки, на вході в зону конверсії (вихід із зони горіння) за даними таблиці 3.24 (вологий газ). При вводі цих значень у відповідну формулу використати абсолютні посилання.

$$9. X_{2i} = n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{CH}_4}^0 \cdot X_i \cdot (3 + Y).$$

$$10. X_{3i} = (n_{\text{CO}}^0 + n_{\text{CH}_4}^0 \cdot X_i) \cdot (1 - Y) \cdot (n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{CH}_4}^0 \cdot X_i \cdot (3 + Y))^3 \cdot P^2.$$

$$11. X_{4i} = K_{1i} \cdot n_{\text{CH}_4}^0 \cdot (1 - X_i) \cdot (n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{CH}_4}^0 \cdot X_i \cdot (1 + Y)).$$

$$12. X_{5i} = X_{2i} / (1 - X_i) / (1 - X_{3i} / X_{4i}).$$

$$13. \tau_i = H \cdot P \cdot X_{5i} / K_{2i}.$$

Значення  $X_i$ ,  $T_i$ ,  $K_{1i}$ ,  $X_{2i}$ ,  $X_{3i}$ ,  $X_{4i}$ ,  $X_{5i}$  та  $\tau_i$  розрахувати у таблиці і копіювати колонки протягуванням (авто заповненням).

14. Час контакту, с

$$\tau = \sum \tau_i = 0,076 \text{ с.}$$

15. Об'єм каталізатора,  $\text{м}^3$ :

$$V_{\text{kat}} = \frac{\tau \cdot V_{\text{вол}} \cdot K_{\text{зап}} \cdot T_{\text{сер}}}{3600 \cdot P \cdot 273 \cdot C \cdot AN} = 9,51 \text{ м}^3.$$

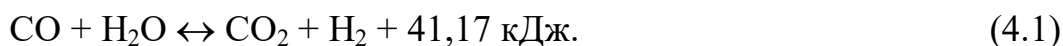
### **Контрольні питання**

Методи отримання водню, область застосування, переваги і недоліки. Одно- і двоступеневі схеми конверсії природного газу, переваги і недоліки. Каталітичні системи. Конструкції реакторів. Профіль температури по висоті шахтного реактора.

## **4 КОНВЕРСІЯ ОКСИДУ КАРБОНУ (II)**

### **4.1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ**

В результаті конверсії метану різними окислювачами отримують газову суміш, що складається в основному з оксиду карбону (II) і водню. Подальшою технологічною стадією переробки метану в водень є реакція конверсії оксиду карбону (II) водяною парою по реакції:



Цей процес настільки широко використовується в промислових масштабах, що став одним з найбільш важливих методів отримання водню. До того ж, з огляду на в майбутньому заміну вуглеводневої сировини кам'яним вугіллям, дана реакція буде однією з основних в отриманні водню.

Виходу водню сприяє застосування знижених температур. Тиск не впливає на термодинамічну рівновагу, проте позитивно позначається на кінетичних факторах та продуктивності системи.

Константи рівноваги реакції (4.1) описуються рівнянням:

$$K_p^{(2)} = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4.2)$$

де  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  — рівноважні парціальні тиски компонентів газів;

$C_{\text{CO}_2}$ ,  $C_{\text{H}_2}$ ,  $C_{\text{CO}}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  — концентрації компонентів.

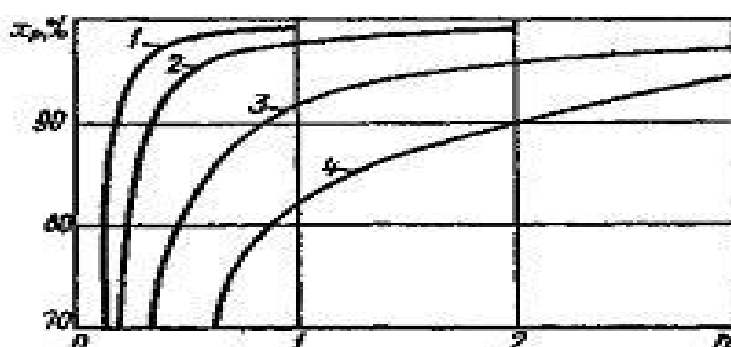


Виразивши парціальні тиски через рівноважну ступінь перетворення  $x_p$  і початкові концентрації учасників реакції, отримуємо:

$$K_p = \frac{(c_0 + a_0 \cdot x_p) \cdot (b_0 + a_0 \cdot x_p)}{(a_0 - a_0 \cdot x_p) \cdot (n_0 - a_0 \cdot x_p)}, \quad (4.3)$$

де  $a_0$ ,  $b_0$  і  $c_0$  — відповідно початкові концентрації CO, H<sub>2</sub> та CO<sub>2</sub>, частки одиниці;

$n_0$  — відношення об'ємів водяної пари і сухого газу в вихідній



Значення T, K: 1 - 473; 2 - 573; 3 - 673; 4 - 773.

Рисунок 4.1 — Залежність рівноважного ступеня перетворення оксиду карбону (II) від співвідношення пар : газ і температури суміші.

Користуючись цим рівнянням, можна розрахувати рівноважну ступінь перетворення для різних умов, задаючись температурою процесу, складом вихідного газу і співвідношенням пар: газ. Залежність константи рівноваги від температури описується рівнянням (4.1). На рисунку 4.1 приведена залежність рівноважної ступеня перетворення CO від співвідношення обсягів пар: газ і температури в вихідній парогазовій суміші. Склад газу, % (об.): CO-25; CO<sub>2</sub>-2,8; H<sub>2</sub>-67,7; N<sub>2</sub>-4,5.

Аналіз графічних даних показує, що збільшення співвідношення пар: газ вище, ніж 2:1 недоцільно, оскільки в цьому випадку рівноважна ступінь перетворення CO підвищується незначно. Взагалі співвідношення пара/газ на стадії конверсії CO визначається відповідним співвідношенням на стадії парової конверсії природного газу. Оптимальна температура процесу

визначається типом і активністю каталізатора, заданим ступенем перетворення CO і вибором технологічної схеми конверсії CO.

При знижених температурах витрата водяної пари можна зменшити, що менш різко позначається на ступеня перетворення, яка в цьому випадку може бути досить високою.

У промислових умовах процес перетворення оксиду карбону (II) проводять в дві ступені. У першому місці на оксидному середньо температурному залізохромовому каталізаторі підтримують температуру 710 - 740 К, забезпечуючи високу інтенсивність процесу, не побоюючись неповного перетворення CO, обумовленого станом рівноваги. У другому рівні на низькотемпературному каталізаторі при 500 - 550 К і низької концентрації CO на вході в другий щабель [3-6% (об.)] Процес проводять фактично до рівноваги. Така схема дозволяє підвищити ступінь перетворення оксиду карбону (II), знизити витрату водяної пари і таким чином збільшити вихід основного продукту - водню.

#### *Каталізатори конверсії оксиду карбону (II)*

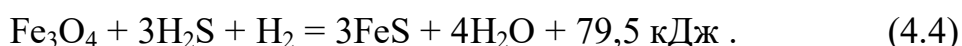
Реакція конверсії оксиду карбону (II) водяною парою має достатню швидкість лише в присутності каталізаторів. На прискорення цього процесу впливають оксиди заліза, хрому, кобальту, нікелю. Оксиди міді володіють більшою активністю, ніж оксиди заліза, проте в силу своєї швидкої отруюваності сірчистими сполуками вони довгий час не знаходили широкого застосування. Останнім часом при здійсненні тонкої очистки технологічних газів від сірчистих сполук розроблені низькотемпературні цинкхромомідні каталізатори конверсії (НТК).

Довгий час для конверсії оксиду карбону (II) використовували каталізатор на основі магнетиту. Потім він був удосконалений введенням оксиду хрому, який перешкоджає росту кристалів  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що дозволило збільшити термін служби каталізатора до трьох і більше років. Раніше для одноступінчастої конверсії оксиду карбону (II) застосовували

високотемпературний каталізатор, приготований з оксидів заліза і магнію. В даний час, як в нашій країні, так і за кордоном широкого поширення набули порівняно дешеві середньо температурні залізохромові каталізатори.

Сіркоорганічні сполуки, сірководень, а також сполуки фосфору, арсену, кремнію, хлору є отрутою для залізо-хромових каталізаторів конверсії СО. Негативно впливають на них також солі жорсткості, пил і сажа (завуглецювання каталізатору).

Сірководень реагує з каталізатором по реакції:



Залежно від температури і співвідношення пар:газ можливо як поглинання сірки каталізатором, так і виділення її в парогазову суміш. Сульфід заліза, що утворюється при взаємодії сірководню з каталізатором, прискорює реакцію конверсії СО, проте його активність істотно нижча, ніж оксиду заліза.

ДІАП запропонував спосіб запобігання виділення з каталізатора сірки за рахунок введення добавок основного характеру. Пориста структура каталізаторів конверсії СО, приготованих різними способами, відрізняється головним чином обсягом пор, що впливає на насипну масу. Чим вище пористість, тим менше насипна маса і, отже, менше витрата каталізатора на завантаження реактора. Відновлені каталізатори в процесі промислової експлуатації мало змінюють свою пористість і їх активність визначається лише фазовим і хімічним складами.

У промислових умовах, коли процес конверсії СО здійснюється в дифузійній області, гальмування реакції дифузійними чинниками протікає в порах каталізатора і змінюється в залежності від температури. З іншого боку, активність каталізатора залежить від пористої структури і розмірів його гранул. При однаковій пористості формованих і таблетованих каталізаторів їх активність мало відрізняється один від одного. З підвищенням тиску в системі ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатора зростає, що призводить до збільшення його продуктивності.

До розряду низькотемпературних каталізаторів слід віднести оксидний цинк-хром-мідний каталізатор (НТК-4). Він дозволяє проводити процес при 450 - 520 К. Активність цього каталізатора в порівнянні з закордонними зразками характеризується даними, наведеними в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 - Значення констант швидкості реакції при стандартних умовах для різних каталізаторів

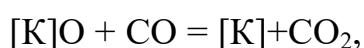
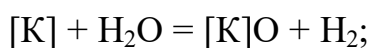
Каталізатор	Розмір таблетки, мм	Константи швидкості, год <sup>-1</sup> , при			Механічна міцність по торцю, кг/см <sup>2</sup>
		500 К	520 К	450 К	
НТК-4 (РФ)	5×5	3,65	4,1	1,75	230
С-18-1 (США)	3×6	3,8	3,65	1,79	191
52-А (Велика Британія)	3,75×5,5	3,55	3,42	2,08	330

Процес конверсії на цьому каталізаторі навіть при невисокому тиску протікає у внутрішньо дифузійній області, тому важливо вдосконалити його пористу структуру, не зменшуючи її механічної міцності. Роботи в цьому напрямку проводяться співробітниками різних інститутів спільно з ДІАП і Сєверодонецьким ПАТ «Азот» проведено роботи з удосконалення середньо температурного залізохромового каталізатора шляхом активації його різними лужними промоторами. В результаті отримано високоактивний залізохромовий каталізатор, який за своєю активністю в два рази перевершує застосовуваний нині (константа швидкості реакції при 630 К в стандартних умовах становить 2,5 нсм<sup>3</sup>/(г·с) замість 1,3 нсм<sup>3</sup>/(г·с) для звичайного каталізатора. Випробування такого каталізатора в промислових конверторах оксиду карбону (II) показали, що вміст СО в конвертованій газі на виході з шару каталізатора знизилося від 2,3-2,5% (об.) до 1,4-1,7% (об.), А це, в свою чергу, дозволило збільшити коефіцієнт використання сировини і отримати додаткову кількість аміаку.

### *Кінетика конверсії оксиду карбону (II)*

Кінетику реакції конверсії оксиду карбону (II) на різних каталізаторах при атмосферному тиску вивчали багато авторів. Однак при підвищених і високих тисках вона досліджувалася недостатньо. До сих пір немає універсального кінетичного рівняння, яке було б справедливим в широкому інтервалі значень цих параметрів.

При вивченні кінетики реакції конверсії CO при температурах понад 670 К на каталізаторі з непромотованого оксиду заліза (III) і на високотемпературному залізомагнієвому каталізаторі запропонований механізм, що складається в поперемінному окисленні-відновленні поверхневого мономолекулярного шару каталізатора згідно з наступною схемою:



де [K] - активна ділянка поверхні каталізатора.

Беручи в якості лімітуючої стадії другу реакцію і користуючись сучасною адсорбційної теорією, отримують наступне кінетичне рівняння:

$$w = k_1 \cdot p_{CO} \cdot \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^\beta - k_2 \cdot p_{CO_2} \cdot \left( \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right)^{1-\beta}, \quad (4.4)$$

де  $w$  — швидкість реакції;

$p_{CO}$ ,  $p_{H_2O}$ ,  $p_{H_2}$ ,  $p_{CO_2}$  — парціальні тиски CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> відповідно;

$k_1$ ,  $k_2$  — константи швидкості прямої і зворотної реакцій;

$\beta$  — коефіцієнт, рівний 0,5.

Аналіз цього рівняння, як і дослідні дані авторів, показують, що водень гальмує реакцію конверсії; оксид карбону (IV) не впливає на швидкість; швидкість реакції пропорційна поточної концентрації оксиду карбону (II); дифузійні фактори в межах температур 670-770 К не впливають на швидкість процесу.

Дослідженнями І.П. Кирилова і В.Ф. Саксин були встановлені кінетичні закономірності процесу на різних активованих середньо температурних каталізаторах. Авторами відзначено, що зміна вмісту водню у вихідній суміші не впливає на швидкість реакції, а оксид карбону (IV) гальмує її. Ці автори, вважаючи гальмує стадією окислення поверхні каталізатора, вивели диференціальне рівняння швидкості реакції:

$$w = k_1 \cdot p_{H_2O} \cdot \left( \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \right)^{0,5} - k_2 \cdot p_{H_2} \cdot \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^{0,5} \quad (4.5)$$

Виходячи з цього рівняння, І. П. Кирилов вивів інтегральне рівняння:

$$k\tau = \frac{2}{2n - a_0x} \cdot M_{(x)}, \quad (4.6)$$

де  $k$  — константа швидкості прямої реакції;

$\tau$  — час контакту, с;

$a_0$  — вміст CO в вихідному сухому газі, частки одиниці;

$n$  — відношення пара:газ в вихідній суміші;

$x$  — ступінь перетворення CO, частки одиниці;

$M_{(x)}$  — множник, який залежить від  $x$  і відношення  $CO_2:CO$ , рівного  $l = c_0 / a_0$ ;

$c_0$  — вміст  $CO_2$  в вихідному газі, частки одиниці.

В. І. Атрощенко і А. Я. Лобойко прийшли до висновку, що швидкість реакції під тиском на залізохромовому каталізаторі з добавками лужних активаторів гальмується утворенням оксидом карбону (IV) і чим нижче температура реакції, тим значніше це гальмування. Реакція має нульовий порядок за воднем у всьому діапазоні досліджених температур і тисків. Якщо реакція конверсії протікає далеко від стану рівноваги і співвідношення пар: газ вище стехіометричного, то по компоненту  $H_2O$  порядок відповідає нульовому. Дані по визначенню порядків реакції конверсії оксиду карбону (II) - загального (z) і по CO (m) мають вигляд:

Таблиця 4.2 – Порядки реакції конверсії СО

Ступінь перетворення СО $\alpha$ , %	30	40	50	60	70	80
Загальний порядок $z$	0,480	0,492	0,496	0,500	0,498	0,494
Порядок по СО $m$	1,050	1,042	1,056	1,043	—	

Середнє значення  $z$  виявилося близьким до 0,5, в той час як значення  $m$  відповідає першому порядку.

Таким чином, на підставі експериментально знайдених показників частинних порядків реакції за всіма компонентами, з урахуванням протікання зворотної реакції кінетичне рівняння, що описує швидкість процесу, буде мати вигляд:

$$w = K \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}_2}^{-r} \cdot M_{(\alpha)}, \quad (4.7)$$

де  $r$  — порядок реакції по  $\text{CO}_2$ , який залежить від температури;

$M_{(\alpha)}$  — множник, який враховує протікання зворотної реакції. Його визначають за відношенням:

$$M_{(\alpha)} = 1 - \frac{K_1}{K_2}, \quad (4.8)$$

де  $K_1$  — константа рівноваги реакції;

$K_2$  — константа того ж виду, що і константа рівноваги, але в вираз для її визначення підставляються не рівноважні, а поточні концентрації компонентів.

Кінетичне рівняння було перевірено за показниками роботи промислових реакторів і показало хорошу стабільність значення константи швидкості реакції, що відзначено і рядом інших авторів, тому цілком може застосовуватися для розрахунків конверторів, як при атмосферному, так і при підвищеному тиску.

Дослідження, проведені Г.Г. Щібря, Н.М. Морозовим і М.І. Тьомкіним на середньо температурному залізохромовому і низько температурному цинк-хром-мідному каталізаторах, показали, що швидкість реакції підпорядковується залежності:

$$w = k \cdot \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O} - K \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{A \cdot p_{H_2O} - p_{CO_2}}, \quad (4.9)$$

де  $w$  — швидкість реакції;

$k$  — константа швидкості прямої реакції;

$K$  — константа рівноваги;

$A$  — коефіцієнт, який залежить від температури.

Для залізохромового каталізатора:

$$\lg A = -\frac{8800}{4,57 \cdot T} + 2,31. \quad (4.10)$$

В.І. Атрощенко і Б. Бибра, досліджуючи реакцію конверсії на залізохромовому каталізаторі, нанесеному на оксид магнію, встановили, що швидкість реакції визначається рівнянням:

$$w = k \cdot \frac{p_{CO} - p'_{CO}}{p_{H_2}} \cdot p_{H_2O}^{0,5}, \quad (4.11)$$

де  $p'_{CO}$  — рівноважний парціальний тиск оксиду карбону (II).

Дослідження, виконані А.Я. Лобойко на залізохромовому активованому каталізаторі при температурах 590 - 770 К в інтервалі тисків 5,88 - 9,8 МПа, свідчать про те, що підвищення тиску незначно зменшує поточний ступінь перетворення оксиду карбону (II). Продуктивність одиниці об'єму каталізатора з збільшується прямо пропорційно кореню квадратному з значення тиску:

$$z = z_0 \cdot \sqrt{P/P_0}, \quad (4.12)$$

де  $z_0$  — продуктивність одиниці об'єму каталізатора при атмосферному тиску;

$P/P_0$  — відносний тиск;

$P$  — тиск в системі, Па;

$P_0$  — стандартний атмосферний тиск, рівний  $0,98 \cdot 10^5$  Па  $\approx 0,1$  МПа.

Значення констант швидкості, по даних В. І. Атрощенко зі співробітниками, приведені в таблиці 4.3.



Таблиця 4.3 – Залежність констант швидкості реакції від тиску

Температура, К	$k$ при тиску, Па				
	$0,98 \cdot 10^5$	$39,2 \cdot 10^5$	$5,88 \cdot 10^6$	$7,84 \cdot 10^6$	$9,8 \cdot 10^6$
320	1,68	1,57	1,41	1,90	1,85
380	6,53	7,20	6,73	7,19	6,41
450	32,6	30,0	31,78	30,83	33,20
500	74,3	76,20	73,0	77,20	75,80

Дійсно, порівнюючи навантаження, при яких в даний час працюють промислові установки конверсії оксиду карбону (II), можна помітити, що їх продуктивність, виражена через об'ємну швидкість, пропорційна кореню квадратному з значення тиску (таблиця 4.4).

Таблиця 4.4 – Залежність об'ємної швидкості реакції від тиску

Тиск, Па	$0,98 \cdot 10^5$	$1,67 \cdot 10^5$	$9,8 \cdot 10^5$	$19,6 \cdot 10^5$	$39,2 \cdot 10^5$
Об'ємна швидкість, год <sup>-1</sup>	256– 300	300 – 400	800 – 900	1500 – 1700	2000– 3000

Що стосується вибору оптимального тиску на стадії конверсії, то воно, мабуть, буде залежати від сукупності цілого ряду факторів і, зокрема, від способу подальшої переробки конвертованого газу.

У кінетичної області температурна залежність константи швидкості реакції описується рівнянням:

$$k = 4,95 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{86000}{RT}\right), \quad (4.13)$$

де 86000 — енергія активації, Дж/моль;

$R$  — газова стала, рівна 8,3143 Дж/(моль · К);

$T$  — температура, К.

## 4.2 РОЗРАХУНОК КОНВЕРСІЇ СО

Після конверсії природного газу (метану) різними окислювачами ( $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{O}_2$ ) отримують газову суміш, яка складається в основному з оксиду вуглецю (II) і водню, а також азоту, якщо конвертований газ призначений на синтез аміаку. Наступною технологічною стадією є реакція оксиду вуглецю (II) з водяною парою:



Цей процес настільки широко використовується в промислових умовах, що став одним із найбільш важливих методів отримання водню. А якщо враховувати те, що в майбутньому вуглеводнева сировина (природний газ, нафта та інші вуглеводні) буде замінюватися кам'яним вугіллям, запаси якого дуже великі, то ця реакція стане одною з основних для отримання водню.

Реакція (4.14) в промислових умовах протікає в два ступеня на каталізаторах в інтервалі температур 673–753 К (на середньотемпературному каталізаторі СТК) і 453–553 К (на низькотемпературному каталізаторі НТК) під тиском 0,1–3,0 МПа.

Оскільки, парова конверсія СО протікає без зміни об'єму, то тиск не впливає на термодинамічну рівновагу (згідно принципу Ле-Шательє), але позитивно діє на збільшення швидкості процесу й продуктивності системи.

Виходу водню сприяють понижені температури, тому конверсію СО бажано проводити при можливо більш низькій температурі. Зменшення залишкового вмісту СО може бути досягнуто при зниженні температури або підвищенні в газі концентрації водяної пари. Нижня температурна границя визначається умовами конденсації водяної пари.

Температура вздовж шару каталізатора змінюється лінійно за адіабатичним законом:

$$T = T_1 + \frac{N_{\text{CO}}^0 \cdot q}{\bar{c}_p} \cdot x = T_1 + \lambda \cdot x, \quad (4.15)$$

де  $T_1$  - початкова температура, К;

$q$  - тепловий ефект реакції,  $q = 41200$  Дж/моль;

$\bar{c}_p$  - середня теплоємність суміші,  $\bar{c}_p = 31,4$  Дж/(моль·К);

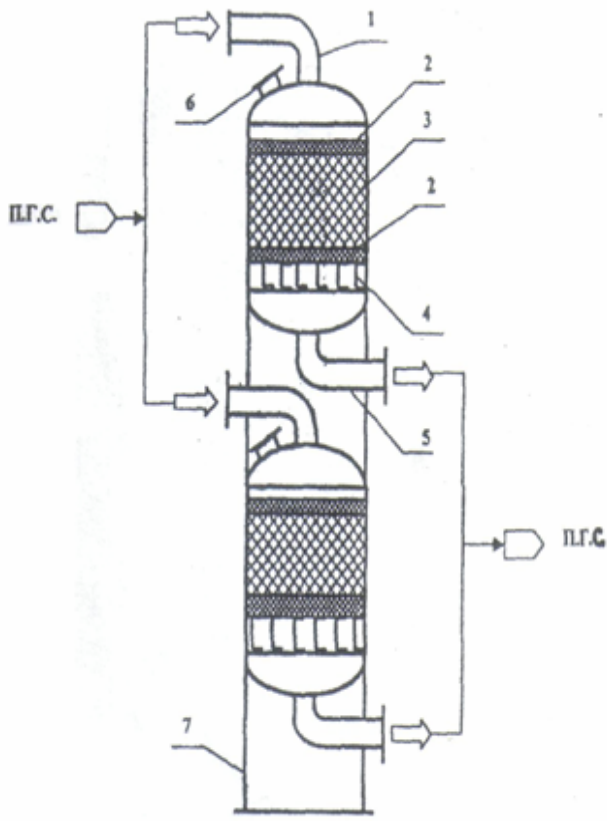
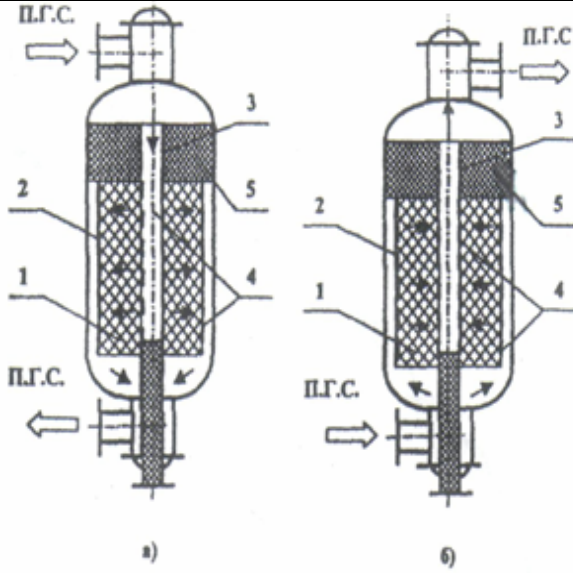
$x$  – фактична ступінь перетворення, частки;

$\lambda$  - коефіцієнт адіабатичного розігріву.

Конструкції конверторів СО представлено на рисунках 4.1 і 4.2.

Поличний (аксіальний) реактор є конструктивно простішим. До того ж є можливість завантаження шару адсорбенту (лобовий шар) для поглинання сірковмісних сполук. Саме тому ця конструкція застосовується на другому ступені конверсії, де завантажують низькотемпературний каталізатор НТК, який є чутливим до каталітичної отрути - сірковмісних сполук.

Перевагою радіальних конверторів є менший гідравлічний опір, що є пропорційним висоті (товщині) шару каталізатору і квадрату лінійної швидкості. Фіктивна лінійна швидкість (м/с) визначається діленням витрати газу (м<sup>3</sup>/с) на величину площі (м<sup>2</sup>), перпендикулярну потоку. Саме ця площа з геометричних причин є більшою для радіальних реакторів і при однаковій витраті парогазової суміші лінійна швидкість в цьому випадку є меншою, а гідравлічний опір, відповідно, значно меншим.

	
<p>Рисунок 4.1. Аксіальний реактор конверсії СО з полицями.</p>	<p>Рисунок 4.2. Радіальні апарати конверсії СО</p>
<p>1 – вхідний штуцер; 2 – металева насадка; 3 – каталізатор; 4 – опорна балка; 5 – вихідний штуцер; 6 – люк для завантажування каталізатору; 7 – опора. П.Г.С. – парогазова суміш.</p>	<p>а) – рух ПГС від центру до периферії; б) – рух ПГС від периферії до центру.</p> <p>1 – каталізатор; 2 – корзина; 3 – центральна труба; 4 – металева сітка; 5 – затворний шар насадки. П.Г.С. – парогазова суміш.</p>

*Мета розрахунку: визначення об'ємів каталізатора числовим інтегруванням відповідних кінетичних рівнянь, складання матеріального балансу по сухому і вологому газу.*

## 1 СТУПІНЬ

Для розрахунку часу контакту на середньо температурному каталізаторі використовується рівняння швидкості процесу конверсії:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{K}{\sqrt{P_0 \cdot N_{CO}^0}} \cdot \frac{x_p - x}{\sqrt{n_2 + x}}, \quad (4.16)$$

де  $\tau$  - приведений час контакту, с;  $P_0$  - тиск, атм;

$K$  - константа швидкості:  $K = e^{(17,397 - 10093,93/T)}$ ; (4.17)

$x_p$  - рівноважна ступінь перетворення, частки;

$n_2$  - співвідношення  $CO_2/CO$  в вихідній суміші.

Рівняння (4.16) вирішуємо відносно  $\tau$  методом числового інтегрування, при цьому температура вздовж шару каталізатора змінюється за адіабатичним законом - рівняння (4.15). Для розрахунку константи швидкості на кожному кроці інтегрування використовується рівняння (4.17), одержане в інтервалі температур 380-500 °С. Рівноважна ступінь перетворення  $x_p$  розраховується на кожному кроці інтегрування:

$$x_p = \frac{K_p \cdot (1 + n_1) + n_2 + n_3 - \sqrt{[K_p \cdot (1 + n_1) + n_2 + n_3]^2 + 4 \cdot (K_p - 1) \cdot (n_2 \cdot n_3 - K_p \cdot n_1)}}{2 \cdot (K_p - 1)}, \quad (4.18)$$

де  $n_1$  - співвідношення пар/ $CO$  в вихідній суміші;

$n_3$  - співвідношення  $H_2/CO$  в вихідній суміші.

Константа рівноваги  $K_p$  розраховується згідно залежності:

$$\lg K_p = 2217,5/T + 0,297 \cdot \lg(T) + 0,0003525 \cdot T - 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot (T^2) - 3,26. \quad (4.18a)$$

Розрахувавши час контакту  $\tau$  в кінетичній області, визначимо об'єм каталізатора, враховуючи протікання процесу у внутрішній дифузійній області:

$$V_{кат} = \frac{\tau \cdot R_1 \cdot z}{\partial}, \quad (4.19)$$

де  $z$  - коефіцієнт запасу;  $\partial$  - ступінь використання поверхні каталізатора;

$R_1$  - витрата парогазової суміші на вході,  $nm^3/c$

$$R_1 = \frac{R \cdot (1 + N) \cdot 2240}{24 \cdot 3600 \cdot (m_{H_2}^0 + m_{CO}^0 \cdot x_k)}, \quad (4.20)$$

де  $R$  – продуктивність за аміаком, т/добу;  $N$  - об'ємне співвідношення пара/газ (не плутати з  $n_1$ ) на вході в ступінь; 2240 - витрата водню на 1 т аміаку, нм<sup>3</sup> (з урахуванням 13 % технологічних втрат водню);

$m_{H_2}^0, m_{CO}^0$  - об'ємна частка  $H_2$  і  $CO$  в сухому газі на вході в ступінь.

Розрахунок ступеня перетворення  $x_k$  в кожному реакторі при заданому значенні  $m_{CO}^K$  - об'ємна частка  $CO$  в сухому газі на виході реактора:

$$x_k = \frac{m_{CO}^0 - m_{CO}^K}{m_{CO}^0 \cdot (1 + m_{CO}^K)}, \quad (4.21)$$

## ВИХІДНІ ДАНІ

Продуктивність за  $NH_3$ ,  $R = 600$  т/добу.

Концентрація в сухому газі на вході, об'ємна частка:

- $CO$ :  $m_{CO}^0 = 0,1269$ ;
- $CO_2$ :  $m_{CO_2}^0 = 0,0759$ ;
- $H_2$ :  $m_{H_2}^0 = 0,5696$ .

Співвідношення пара/газ на вході  $N = 0,588$ .

Температура на вході  $T_1 = 645$  К.

Кінцевий ступінь конверсії  $X_k = 0,698$ .

Ступінь використання поверхні каталізатора  $\vartheta = 0,5$ .

Коефіцієнт запасу  $Z = 2$ . Тиск процесу  $P_o = 30$  атм.

Кількість кроків інтегрування  $KIN = 20$ .

## РОЗРАХУНОК 1 СТУПЕНІ

Концентрації компонентів в парогазовій суміші, об'ємна частка:

$$N_{CO}^0 = m_{CO}^0 / (1 + N) = 0,1269 / (1 + 0,588) = 0,08 ;$$

$$N_{H_2O}^0 = N / (1 + N) = 0,588 / (1 + 0,588) = 0,37 ;$$

$$N_{CO_2}^0 = m_{CO_2}^0 / (1 + N) = 0,0759 / (1 + 0,588) = 0,048 ;$$

$$N_{H_2}^0 = m_{H_2}^0 / (1 + N) = 0,5696 / (1 + 0,588) = 0,36 . \text{ Решта – азот.}$$

Коефіцієнт адіабатичного розігріву

$$\lambda = 41200 \cdot N_{CO}^0 / 31,4 = 41200 \cdot 0,08 / 31,4 = 104,8525.$$

$$\text{Крок інтегрування } H = X_K / K_{IN} = 0,698 / 20 = 0,0349.$$

Температура на виході з першої ділянки згідно з адіабатичним законом  $T = T_1 + \lambda \cdot X = 645 + 104,8525 \cdot 0,0349 = 648,66 \text{ K}$ .

Десятковий логарифм константи рівноваги згідно (4.18a)  $\lg K_p = 1,201$  при 648,66 K, тоді константа рівноваги  $K_p = 10^{\lg K_p} = 15,89$ .

Співвідношення:

$$\text{пара/CO} \quad n_1 = N / m_{CO}^0 = 0,588 / 0,1269 = 4,634;$$

$$\text{CO}_2/\text{CO} \quad n_2 = m_{CO_2}^0 / m_{CO}^0 = 0,0759 / 0,1269 = 0,6;$$

$$\text{H}_2/\text{CO} \quad n_3 = m_{H_2}^0 / m_{CO}^0 = 0,5696 / 0,1269 = 4,49.$$

$$K_9 = \sqrt{((K_p \cdot (1 + n_1) + n_2 + n_3)^2 + 4 \cdot (K_p - 1) \cdot (n_2 \cdot n_3 - K_p \cdot n_1))}.$$

$$X_p = (K_p \cdot (1 + n_1) + n_2 + n_3 - K_9) / 2 / (K_p - 1).$$

$$\text{Константа швидкості } K = e^{(17,397 - 10093,93/T)}.$$

$$F = \sqrt{(P_0 \cdot N_{CO}^0)} \cdot \sqrt{(n_2 + X)} / (X_p - X) / K. \quad \text{Час контакту } \tau = F \cdot H.$$

Розрахувати X для кожної ділянки по формулі  $X_i = X_{i-1} + H$  (ліміт  $X_K$ ). По цих поточних значеннях розрахувати для кожної ділянки  $T_i$ ,  $\lg K_{pi}$ ,  $K_{pi}$ ,  $K_{9i}$ ,  $X_{pi}$ ,  $K_i$ ,  $F_i$  і час контакту  $\tau_i$  (автозаповнення стовпчиків). Загальний час контакту в реакторі  $\tau = \sum \tau_i = 0,2217 \text{ с}$ .

$$\text{Витрата парогазової суміші за рівнянням (4.20): } R_1 = 37,531 \text{ нм}^3/\text{с}.$$

$$\text{Об'єм каталізатора } V_{кат} = \tau \cdot R_1 \cdot Z / \vartheta = 0,2217 \cdot 37,531 \cdot 2 / 0,5 = 33,29 \text{ м}^3.$$

## 2 СТУПІНЬ

Швидкість реакції парової конверсії CO на низькотемпературному каталізаторі в проточному реакторі ідеального витіснення описується рівнянням:

$$-\frac{dN_{CO}}{d\tau} = K \cdot \frac{N_{H_2O} \cdot N_{CO} - \frac{N_{CO_2} \cdot N_{H_2}}{K_p}}{A \cdot N_{H_2O} + N_{CO_2}}. \quad (4.22)$$

де  $\tau$  - приведений час контакту, с;

$N_i$  - об'ємна частка компоненту в *парогазовій* суміші;

$K, A$  - кінетичні константи;

$K_p$  - константа рівноваги реакції (4.14).

Визначаємо  $N_i$  через початкову концентрацію  $N_i^0$  відповідного компоненту і ступінь перетворення  $x$  по  $CO$  та одержуємо з рівняння (4.22):

$$\frac{dx}{d\tau} = K \cdot \frac{(N_{H_2O}^0 - N_{CO}^0 \cdot x) \cdot N_{CO}^0 \cdot (1-x) - \frac{(N_{CO_2}^0 + N_{CO}^0 \cdot x) \cdot (N_{H_2}^0 + N_{CO}^0 \cdot x)}{K_p}}{N_{CO}^0 \cdot [A \cdot (N_{H_2O}^0 - N_{CO}^0 \cdot x) + (N_{CO_2}^0 + N_{CO}^0 \cdot x)]}. \quad (4.23)$$

Рівняння (4.23) використовується для розрахунку часу контакту  $\tau$  методом числового інтегрування. Константа швидкості  $K$  і константа  $A$  розраховуються на кожному кроці інтегрування за формулами:

$$\lg K = -\frac{8250}{4,57 \cdot T} + 4,75; \quad (4.24)$$

$$\lg A = -\frac{4695}{4,57 \cdot T} + 1,93. \quad (4.25)$$

## ВИХІДНІ ДАНІ

Продуктивність за  $NH_3$ ,  $R = 600$  т/добу.

Концентрація в сухому газі на вході, об'ємна частка :

$CO \quad m_{CO}^0 = 0,0352; \quad CO_2, \quad m_{CO_2}^0 = 0,1511; \quad H_2, \quad m_{H_2}^0 = 0,6046.$

Співвідношення пара/газ на вході  $N = 0,53$ .

Температура на вході в ступінь  $T_1 = 498$  К.

Кінцева ступінь конверсії  $X_{K2} = 0,853$ .

Ступінь використання поверхні каталізатора  $\partial = 0,5$ .

Коефіцієнт запасу  $Z = 2$ . Кількість кроків інтегрування  $KIN = 20$ .



## РОЗРАХУНОК 2 СТУПЕНІ

Концентрації компонентів в *парогазовій* суміші:

$$N_{CO}^0 = m_{CO}^0 / (1+N) = 0,0352 / (1+0,4588) = 0,0241 ;$$

$$N_{H_2O}^0 = N / (1+N) = 0,4588 / (1+0,4588) = 0,3145 ;$$

$$N_{CO_2}^0 = m_{CO_2}^0 / (1+N) = 0,1511 / (1+0,4588) = 0,1036 ;$$

$$N_{H_2}^0 = m_{H_2}^0 / (1+N) = 0,6046 / (1+0,4588) = 0,4145 . \text{ Решта – азот.}$$

$$\text{Коефіцієнт адіабатичного розігріву } \lambda = 41200 \cdot N_{CO}^0 / 31,4 = 31,6655.$$

$$\text{Крок інтегрування } H = X_{K2} / K_{IN} = 0,853 / 20 = 0,0427.$$

Приймаємо, що  $X=0,0427$  (ступінь конверсії на першому кроці). Для кожної наступної ділянки рахуємо  $X_i = X_{i-1} + H$ .

Для кожного поточного  $X_i$  розрахувати  $T_i$ ,  $\lg K_i$  (4.24),  $\lg A_i$  (4.25),  $K_i$ ,  $A_i$ ,  $\lg K_{pi}$  (4.18a),  $K_{pi}$ ,  $L_{1i}$ ,  $L_{2i}$ ,  $F_i$  і  $\tau_i$ . Поточні значення  $L_{1i}$ ,  $L_{2i}$ :

$$L_{1i} = N_{CO}^0 \cdot (A_i \cdot (N_{H_2O}^0 - N_{CO}^0 \cdot X_i) + (N_{CO_2}^0 + N_{CO}^0 \cdot X_i)).$$

$$L_{2i} = K_i \cdot (N_{CO}^0 \cdot (1 - X_i) \cdot (N_{H_2O}^0 - N_{CO}^0 \cdot X_i) - (N_{CO_2}^0 + N_{CO}^0 \cdot X_i) \cdot (N_{H_2}^0 + N_{CO}^0 \cdot X_i) / K_{pi}).$$

$$F_i = L_{1i} / L_{2i}. \text{ Час контакту для кожної ділянки } \tau_i = F_i \cdot H.$$

Використати автозаповнення стовпчиків («протягування»), при цьому *на незмінні параметри зробити абсолютні посилання*.

$$\text{Загальний час контакту в реакторі: } \tau = \sum \tau_i = 0,2075 \text{ с.}$$

Витрата парогазової суміші  $R_1$ ,  $\text{нм}^3/\text{с}$ , на *вході* в 2 ступінь дорівнює витраті парогазової суміші на *виході* з першої ступені, якщо відсутнє додаткове зволоження:  $R_1 = 37,531 \text{ нм}^3/\text{с}$ .

При відсутності даних по перший ступені (тобто розрахунок починається відразу з 2 ступені)  $R_1$  розраховується за рівняння (4.20) при  $X_K = X_{K2}$ :  $R_1 = 35,75$ .

Об'єм каталізатора,  $\text{м}^3$ :

$$V_{\text{кат}} = \tau \cdot R_1 \cdot Z / \partial = 0,2075 \cdot 35,7554 \cdot 2 / 0,5 = 29,68.$$

## РОЗРАХУНОК МАТЕРІАЛЬНОГО БАЛАНСУ

Для розрахунку об'ємних витрат по компонентах у приході на 1 ступінь використовують загальну формулу:  $V_i^0 = R \cdot C_i$ , де  $R$  – витрата газу,  $\text{нм}^3/\text{с}$ ;  $C_i$  – концентрація компонента в цьому газі, об. частки.

Для вологого газу у цю формулу підставляємо  $R_1$ , а для сухого –  $R_2$ , при цьому значення  $R_2$  знаходимо із системи рівнянь:

$$\begin{cases} N = \frac{R_{H_2O}}{R_2} \\ R_1 = R_{H_2O} + R_2 \end{cases}$$

Звідки  $R_2 = R_1 - R_{H_2O}$ , при цьому  $R_{H_2O} = N \cdot R_1 / (1 + N) = 0,588 \cdot 37,531 / (1 + 0,588) = 13,897$ ;  $R_2 = 37,531 - 13,897 = 23,634 \text{ нм}^3/\text{с}$ .

Виводимо формули для сухого газу в статті приходу:

$$V_{CO}^0 = R_2 \cdot m_{CO}^0, \quad V_{CO_2}^0 = R_2 \cdot m_{CO_2}^0, \quad V_{H_2}^0 = R_2 \cdot m_{H_2}^0, \\ V_{N_2}^0 = R_2 \cdot (1 - m_{CO}^0 - m_{CO_2}^0 - m_{H_2}^0).$$

Для вологого газу:

$$V_{CO}^0 = R_1 \cdot N_{CO}^0, \quad V_{CO_2}^0 = R_1 \cdot N_{CO_2}^0, \quad V_{H_2}^0 = R_1 \cdot N_{H_2}^0, \quad V_{H_2O}^0 = R_1 \cdot N_{H_2O}^0, \\ V_{N_2}^0 = R_1 \cdot (1 - N_{CO}^0 - N_{CO_2}^0 - N_{H_2}^0 - N_{H_2O}^0).$$

Розрахунок об'ємів газу у статті витрат:

$$V_{CO}^K = V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot X_k; \quad V_{CO_2}^K = V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot X_k; \\ V_{H_2}^K = V_{H_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot X_k; \quad V_{H_2O}^K = V_{H_2O}^0 - V_{CO}^0 \cdot X_k.$$

Для другої ступені формули для розрахунків матеріального балансу аналогічні. Результати звести в таблицю:  $\text{м}^3$ , % об., кг, % мас.

*1 ступінь*

Вихідні дані

Продуктивність за  $\text{NH}_3$ ,  $R = 600 \text{ т/добу}$ .

Концентрація в сухому газі на вході, об'ємна частка:

- CO:  $m_{CO}^0 = 0,1269$ ;
- CO<sub>2</sub>:  $m_{CO_2}^0 = 0,0759$ ;

-  $\text{H}_2$ :  $m_{\text{H}_2}^0 = 0,5696$ .

Співвідношення пара/газ на вході  $N = 0,588$ .

Температура на вході  $T_1 = 645 \text{ K}$ .

Кінцевий ступінь конверсії  $X_K = 0,698$ .

Ступінь використання поверхні каталізатора  $\vartheta = 0,5$ .

Коефіцієнт запасу  $Z = 2$ . Тиск процесу  $P_o = 30 \text{ атм}$ .

Кількість кроків інтегрування  $KIN = 20$ .

1) Концентрації компонентів в *парогазовій* суміші, об'ємна частка:

$$N_{\text{CO}}^0 = m_{\text{CO}}^0 / (1+N) = 0,1269 / (1+0,588) = 0,08 ;$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^0 = N / (1+N) = 0,588 / (1+0,588) = 0,37 ;$$

$$N_{\text{CO}_2}^0 = m_{\text{CO}_2}^0 / (1+N) = 0,0759 / (1+0,588) = 0,048 ;$$

$$N_{\text{H}_2}^0 = m_{\text{H}_2}^0 / (1+N) = 0,5696 / (1+0,588) = 0,36 .$$

Решта – азот.

2) Коефіцієнт адіабатичного розігріву:

$$\lambda = 41200 \cdot N_{\text{CO}}^0 / 31,4 = 41200 \cdot 0,08 / 31,4 = 104,8525.$$

3) Крок інтегрування:

$$H = X_K / KIN = 0,698 / 20 = 0,0349.$$

4) Температура на виході з першої ділянки згідно з адіабатичним законом:

$$T = T_1 + \lambda \cdot X = 645 + 104,8525 \cdot 0,0349 = 648,66 \text{ K}.$$

5) Константа рівноваги  $K_p$  розраховується згідно залежності:

$$\lg K_p = 2217,5 / T + 0,297 \cdot \lg(T) + 0,0003525 \cdot T - 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot (T^2) - 3,26 .$$

$\lg K_p = 1,201$  при  $648,66 \text{ K}$ , тоді константа рівноваги  $K_p = 10^{\lg K_p} = 15,89$ .

6) Співвідношення:

$$\text{пара/CO} \quad n_1 = N / m_{\text{CO}}^0 = 0,588 / 0,1269 = 4,634 ;$$

$$\text{CO}_2/\text{CO} \quad n_2 = m_{\text{CO}_2}^0 / m_{\text{CO}}^0 = 0,0759 / 0,1269 = 0,6 ;$$

$$\text{H}_2/\text{CO} \quad n_3 = m_{\text{H}_2}^0 / m_{\text{CO}}^0 = 0,5696 / 0,1269 = 4,49 .$$

$$K_9 = \sqrt{((K_p \cdot (1 + n_1) + n_2 + n_3)^2 + 4 \cdot (K_p - 1) \cdot (n_2 \cdot n_3 - K_p \cdot n_1))} .$$

$$X_p = (K_p \cdot (1 + n_1) + n_2 + n_3 - K_9) / 2 / (K_p - 1) .$$

7) Константа швидкості:

$$K = e^{(17,397 - 10093,93/T)}.$$

$$F = \sqrt{(P_0 \cdot N_{co}^0)} \cdot \sqrt{(n_2 + X)} / (X_p - X) / K.$$

8) Час контакту:

$$\tau = F \cdot H.$$

Розрахувати X для кожної ділянки по формулі  $X_i = X_{i-1} + H$  (ліміт  $X_k$ ). По цих поточних значеннях розрахувати для кожної ділянки  $T_i$ ,  $\lg K_{pi}$ ,  $K_{pi}$ ,  $K_{9i}$ ,  $X_{pi}$ ,  $K_i$ ,  $F_i$  і час контакту  $\tau_i$  (автозаповнення стовпчиків).

9) Загальний час контакту в реакторі :

$$\tau = \sum \tau_i = 0,2217 \text{ с.}$$

10) Витрата парогазової суміші за рівнянням:

$$R_1 = \frac{R \cdot (1 + N) \cdot 2240}{24 \cdot 3600 \cdot (m_{H_2}^0 + m_{CO}^0 \cdot x_k)},$$

$$R_1 = 37,531 \text{ нм}^3/\text{с}.$$

11) Об'єм каталізатора:

$$V_{\text{кат}} = \tau \cdot R_1 \cdot Z / \partial = 0,2217 \cdot 37,531 \cdot 2 / 0,5 = 33,29 \text{ м}^3.$$

## 2 ступінь

Вихідні дані

Продуктивність за  $\text{NH}_3$ ,  $R = 600$  т/добу.

Концентрація в сухому газі на вході, об'ємна частка :

$$\text{CO} \quad m_{\text{CO}}^0 = 0,0352; \quad \text{CO}_2, \quad m_{\text{CO}_2}^0 = 0,1511; \quad \text{H}_2, \quad m_{\text{H}_2}^0 = 0,6046.$$

Співвідношення пара/газ на вході  $N = 0,53$ .

Температура на вході в ступінь  $T_1 = 498 \text{ К}$ .

Кінцева ступінь конверсії  $X_{k2} = 0,853$ .

Ступінь використання поверхні каталізатора  $\partial = 0,5$ .

Коефіцієнт запасу  $Z = 2$ . Кількість кроків інтегрування  $KIN = 20$ .

1) Концентрації компонентів в парогазовій суміші:

$$N_{\text{CO}}^0 = m_{\text{CO}}^0 / (1 + N) = 0,0352 / (1 + 0,4588) = 0,0241 ;$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^0 = N/(1+N) = 0,4588/(1+0,4588) = 0,3145 ;$$

$$N_{\text{CO}_2}^0 = m_{\text{CO}_2}^0/(1+N) = 0,1511/(1+0,4588) = 0,1036 ;$$

$$N_{\text{H}_2}^0 = m_{\text{H}_2}^0/(1+N) = 0,6046/(1+0,4588) = 0,4145 .$$

Решта – азот.

2) Коефіцієнт адіабатичного розігріву:

$$\lambda = 41200 \cdot N_{\text{CO}}^0 / 31,4 = 31,6655.$$

3) Крок інтегрування:

$$H = X_{\text{K}2}/K_{\text{IN}} = 0,853/20 = 0,0427.$$

Приймаємо, що  $X=0,0427$  (ступінь конверсії на першому кроці). Для кожної наступної ділянки рахуємо  $X_i = X_{i-1} + H$ .

Для кожного поточного  $X_i$  розрахувати  $T_i$ ,  $\lg K_i$ ,  $\lg A_i$ ,  $K_i$ ,  $A_i$ ,  $\lg K_{pi}$  (4.18a),  $K_{pi}$ ,  $L_{1i}$ ,  $L_{2i}$ ,  $F_i$  і  $\tau_i$ .

Константа швидкості  $K$  і константа  $A$  розраховуються на кожному кроці інтегрування за формулами:

$$\lg K = -\frac{8250}{4,57 \cdot T} + 4,75;$$

$$\lg A = -\frac{4695}{4,57 \cdot T} + 1,93.$$

Константа рівноваги  $K_p$  розраховується згідно залежності:

$$\lg K_p = 2217,5/T + 0,297 \cdot \lg(T) + 0,0003525 \cdot T - 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot (T^2) - 3,26 .$$

Поточні значення  $L_{1i}$ ,  $L_{2i}$ :

$$L_{1i} = N_{\text{CO}}^0 \cdot (A_i \cdot (N_{\text{H}_2\text{O}}^0 - N_{\text{CO}}^0 \cdot X_i) + (N_{\text{CO}_2}^0 + N_{\text{CO}}^0 \cdot X_i)).$$

$$L_{2i} = K_i \cdot (N_{\text{CO}}^0 \cdot (1 - X_i) \cdot (N_{\text{H}_2\text{O}}^0 - N_{\text{CO}}^0 \cdot X_i) - (N_{\text{CO}_2}^0 + N_{\text{CO}}^0 \cdot X_i) \cdot (N_{\text{H}_2}^0 + N_{\text{CO}}^0 \cdot X_i) / K_{pi}).$$

$$F_i = L_{1i}/L_{2i}.$$

4) Час контакту для кожної ділянки:

$$\tau_i = F_i \cdot H.$$

5) Загальний час контакту в реакторі:

$$\tau = \sum \tau_i = 0,2075 \text{ с.}$$

Витрата парогазової суміші  $R_1$ ,  $\text{нм}^3/\text{с}$ , на *вході* в 2 ступінь дорівнює витраті парогазової суміші на *виході* з першої ступені, якщо відсутнє додаткове зволоження:  $R_1 = 37,531 \text{ нм}^3/\text{с}$ .

При відсутності даних по першій ступені (тобто розрахунок починається відразу з 2 ступені)  $R_1$  розраховується за рівняння:

$$R_1 = \frac{R \cdot (1 + N) \cdot 2240}{24 \cdot 3600 \cdot (m_{H_2}^0 + m_{CO}^0 \cdot x_k)},$$

при  $X_k = X_{k2}$ :  $R_1 = 35,75$ .

6) Об'єм каталізатора,  $\text{м}^3$ :

$$V_{\text{кат}} = \tau \cdot R_1 \cdot Z / \partial = 0,2075 \cdot 35,7554 \cdot 2 / 0,5 = 29,68.$$

#### *Розрахунок матеріального балансу*

Для розрахунку об'ємних витрат по компонентах у приході на 1 ступінь використовують загальну формулу:

$$V_i^0 = R \cdot C_i,$$

де  $R$  – витрата газу,  $\text{нм}^3/\text{с}$ ;  $C_i$  – концентрація компонента в цьому газі, об. частки.

Для вологого газу у цю формулу підставляємо  $R_1$ , а для сухого –  $R_2$ , при цьому значення  $R_2$  знаходимо із системи рівнянь:

$$\begin{cases} N = \frac{R_{H_2O}}{R_2} \\ R_1 = R_{H_2O} + R_2 \end{cases}$$

Звідки  $R_2 = R_1 - R_{H_2O}$ , при цьому  $R_{H_2O} = N \cdot R_1 / (1 + N) = 0,588 \cdot 37,531 / (1 + 0,588) = 13,897$ ;

$$R_2 = 37,531 - 13,897 = 23,634 \text{ нм}^3/\text{с}.$$

Виводимо формули для сухого газу в статті приходу:

$$V_{CO}^0 = R_2 \cdot m_{CO}^0, \quad V_{CO_2}^0 = R_2 \cdot m_{CO_2}^0, \quad V_{H_2}^0 = R_2 \cdot m_{H_2}^0,$$

$$V_{N_2}^0 = R_2 \cdot (1 - m_{CO}^0 - m_{CO_2}^0 - m_{H_2}^0).$$

Для вологого газу:

$$V_{CO}^0 = R_1 \cdot N_{CO}^0, \quad V_{CO_2}^0 = R_1 \cdot N_{CO_2}^0, \quad V_{H_2}^0 = R_1 \cdot N_{H_2}^0, \quad V_{H_2O}^0 = R_1 \cdot N_{H_2O}^0,$$

$$V_{N_2}^0 = R_1 \cdot (1 - N_{CO}^0 - N_{CO_2}^0 - N_{H_2}^0 - N_{H_2O}^0).$$

Розрахунок об'ємів газу у статті витрат:

$$V_{CO}^K = V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot X_k; \quad V_{CO_2}^K = V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot X_k;$$

$$V_{H_2}^K = V_{H_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot X_k; \quad V_{H_2O}^K = V_{H_2O}^0 - V_{CO}^0 \cdot X_k.$$

Для другої ступені формули для розрахунків матеріального балансу аналогічні. Результати звести в таблицю: м<sup>3</sup>, % об., кг, % мас.

Таблиця 4.5 – Контрольний розрахунок матеріального балансу 1-го ступеня для сухого газу

Прихід					Витрата				
компонент	м <sup>3</sup> /с	%об	кг/с	%мас	компонент	м <sup>3</sup> /с	%об	кг/с	%мас
CO	2,99	12,7	3,74	24,66	CO	0,90	3,52	1,13	6,7
CO <sub>2</sub>	1,79	7,59	3,52	23,18	CO <sub>2</sub>	3,88	15,11	7,63	45
H <sub>2</sub>	13,4	56,9	1,20	7,90	H <sub>2</sub>	15,5	60,4	1,38	8,2
N <sub>2</sub>	5,37	22,7	6,72	44,24	N <sub>2</sub>	5,37	20,9	6,72	40
Всього	23,6	100	15,2	100	Всього	25,7	100	16,8	100

Таблиця 4.6 – Контрольний розрахунок матеріального балансу 1-го ступеня для вологого газу

Прихід					Витрата				
компонент	м <sup>3</sup> /с	%об	кг/с	%мас	компонент	м <sup>3</sup> /с	%об	кг/с	%мас
CO	3,00	7,99	3,75	14,22	CO	0,91	2,41	1,13	4,3
CO <sub>2</sub>	1,79	4,78	3,52	13,36	CO <sub>2</sub>	3,89	10,36	7,64	29
H <sub>2</sub>	13,46	35,87	1,20	4,56	H <sub>2</sub>	15,56	41,45	1,39	5,3
H <sub>2</sub> O	13,90	37,03	11,17	42,35	H <sub>2</sub> O	11,80	31,45	9,48	36
N <sub>2</sub>	5,37	14,33	6,72	25,50	N <sub>2</sub>	5,37	14,33	6,72	26
Всього	37,53	100	26,37	100	Всього	37,53	100,	26,37	100

Таблиця 4.7 – Контрольний розрахунок матеріального балансу 2-го ступеня для сухого газу

Прихід					Витрата				
компонент	м <sup>3</sup> /с	%об	кг/с	%мас	компонент	м <sup>3</sup> /с	%об	кг/с	%мас
СО	0,86	3,52	1,08	6,706	СО	0,13	0,492	0,15	0,93
СО <sub>2</sub>	3,70	15,11	7,28	45,23	СО <sub>2</sub>	4,44	17,25	8,72	51,66
Н <sub>2</sub>	14,82	60,46	1,32	8,227	Н <sub>2</sub>	15,6	60,462	1,38	8,22
Н <sub>2</sub>	5,37	20,91	6,41	39,83	Н <sub>2</sub>	5,37	19,921	6,40	37,95
Всього	24,51	100	16,1	100	Всього	25,2	100	16,6	100

Таблиця 4.8 – Контрольний розрахунок матеріального балансу 2-го ступеня для вологого газу

Прихід					Витрата				
компонент	м <sup>3</sup> /с	%об	кг/с	%мас	компонент	м <sup>3</sup> /с	%об	кг/с	%мас
СО	0,86	2,41	1,08	4,293	СО	0,13	0,35	0,15	0,63
СО <sub>2</sub>	3,70	10,35	7,28	28,96	СО <sub>2</sub>	4,44	12,41	8,72	34,71
Н <sub>2</sub>	14,82	41,44	1,32	5,267	Н <sub>2</sub>	15,6	43,50	1,38	5,52
Н <sub>2</sub> О	11,24	31,45	9,04	35,97	Н <sub>2</sub> О	10,5	29,39	8,44	33,61
Н <sub>2</sub>	5,13	14,33	6,41	25,5	Н <sub>2</sub>	5,13	14,33	6,40	25,50
Всього	35,75	100	25,1	100	Всього	35,8	100	25,1	100

## 5 ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ГАЗУ ВІД ОКСИДУ КАРБОНУ (IV)

### 5.1 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Абсорбційні процеси очищення і розділення газів засновані на різній розчинності газів в рідинах. Чим більше розчинність газу, тим менше розчинника необхідно для поглинання і менше діаметри абсорберів і десорберів (регенераторів) - основних апаратів для вилучення з газової суміші добре розчинного газу. Чим більше відношення розчинності окремих газів, тим більша селективність абсорбенту і тим менше погано розчинного газу буде



розчинятися одночасно з добре розчинним газом. Відповідно, менше будуть втрати погано розчинного газу і забруднення компонента, який вилучають.

Розчинність газів завжди збільшується зі збільшенням тиску  $P$ , точніше зі збільшенням парціального тиску газу, наприклад,  $P_{CO_2}$ , рівного добутку загального тиску  $P$  і концентрації даного газу в газовій суміші.

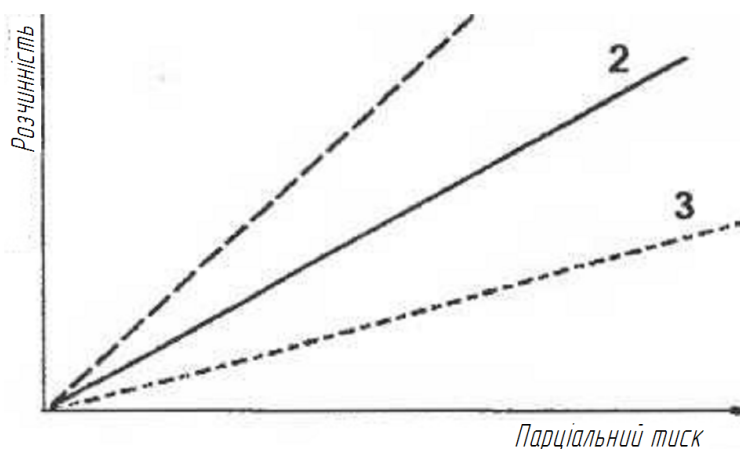
$$P_{CO_2} = P \cdot \varphi_{CO_2} \quad (5.1)$$

де  $\varphi_{CO_2}$  - молярна частка газу  $CO_2$  в газовій суміші.

При так званій фізичній абсорбції, якщо вона протікає при не дуже високому парціальному тиску і при невеликих концентраціях розчиненого газу в рідині, відповідно до закону Генрі розчинність газів  $X$  зростає пропорційно його парціальному тиску (рисунок 5.1):

$$X_{CO_2} = K \cdot P_{CO_2} \quad (5.2)$$

де  $X_{CO_2}$  - молярна частка  $CO_2$  в розчині.  $K$  – коефіцієнт Генрі.



1, 2 – органічний розчинник; 3 – вода.

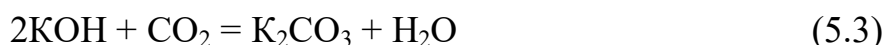
Рисунок 5.1 – Розчинність газів при фізичній абсорбції (поглинання  $CO_2$ ).

Вода була одним з перших абсорбентів для вилучення  $CO_2$ . Однак недолік води - порівняно низька поглинальна здатність, що призводить до великих витрат електроенергії на перекачування великої кількості води, відповідно великі габарити апаратури, необхідність роботи під тиском, низька селективність, яка веде до суттєвих втрат водню, труднощі досягнення тонкого

очищення. Перевага води, як і інших процесів фізичної абсорбції, - можливість десорбції CO<sub>2</sub> (регенерації розчинника) тільки зниженням тиску, продувкою будь-яким газом або вакуумуванням.

Інша група абсорбентів - це хемосорбенти, тобто абсорбенти, котрі вступають з CO<sub>2</sub> в хімічну реакцію. Це процеси хімічної абсорбції - хемосорбції. Їх особливість - висока поглинальна здатність і селективність, можливість тонкого очищення, висока швидкість абсорбції. Однак хемосорбент, як правило, необхідно регенерувати нагріванням і кип'ятінням з великими витратами тепла

Існують і процеси хемосорбції, засновані на незворотних хімічних реакціях, такі як абсорбція CO<sub>2</sub> лугом, наприклад, KOH або NaOH:



Такі хемосорбенти простим нагріванням при невисоких температурах не регенеруються. Схема процесу проста - потрібна лише стадія абсорбції. При цьому досягається дуже тонка очищення газу. Однак при цьому велика витрата реагенту. Тому такі процеси застосовуються або для тонкого очищення від невеликої кількості домішок, або в тому випадку, коли продукт реакції представляє самостійний (комерційний) інтерес, а не є відходом виробництва.

Наступна стадія реакції (5.3) – утворення гідрокарбонату калію:



є оборотною реакцією і широко застосовується в промисловості (поташне очищення).

## 5.2 ОЧИЩЕННЯ РОЗЧИНОМ МОНОЕТАНОЛАМІНУ

Цей процес до останнього часу був основним у виробництві аміаку на вітчизняних підприємствах. В даний час він зберігає своє значення, незважаючи на його заміну на закордонних заводах розчинами метилдиетаноламіну (МДЕА) і на конкуруючу технологію очищення газу розчинами гарячого поташу. Крім

того, очищення розчином моноетаноламіну (MEA) поки не може бути замінена при очищенні газу під низьким тиском.

Основні реакції, що протікають при абсорбції CO<sub>2</sub> розчинами одного з первинних амінів (наприклад, моноетаноламіна), можна представити наступними рівняннями:

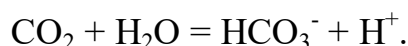


У наведених рівняннях R - група OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

Як видно з рівнянь (5.5) - (5.7), в ході абсорбції утворюються хімічні сполуки - карбамати, гідрокарбонати і гідроксил карбамати. Однак ці сполуки все ж мають при нормальних умовах помітний тиск насичених парів, так що склад рівномірного розчину змінюється в залежності від парціального тиску кислих газів. При підвищенні температури тиск парів цих сполук швидко росте, нагріванням розчину можна десорбувати з нього кислі гази.

Як видно з рівняння (5.5), MEA може безпосередньо реагувати з оксидом вуглецю (IV), утворюючи карбонат моноетаноламмонію. Ця реакція, на відміну від повільних реакцій (5.6) і (5.7), протікає досить швидко. У таку ж реакцію (5.5) вступає ДЕА. Цим значною мірою пояснюється висока швидкість абсорбції CO<sub>2</sub> розчинами MEA (і в дещо меншій мірі розчинами ДЕА), можливість тонкого очищення газу і відносно невеликі габарити, абсорберів і десорбера (регенераторів).

Третинні аміни (ТЕА і МДЕА) вступають в реакцію з CO<sub>2</sub> тільки по реакціях типу (5.6) і (5.7). Ці реакції записані вище в спрощеному вигляді - насправді третинні етаноламіни взаємодіють за цим механізмом не з молекулою CO<sub>2</sub>, а тільки з іонами HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, утворення яких можливе тільки після реакції CO<sub>2</sub> з іонами OH<sup>-</sup> або молекулами води за відомими реакціями:



Швидкості цих реакцій малі в порівнянні зі швидкістю реакції (5.5) і в значній мірі лімітують швидкість поглинання  $\text{CO}_2$  етаноламіном.

В результаті ТЕА і МДЕА, на відміну від МЕА, мають досить низьку поглинальну здатність при малих парціальних тисках  $\text{CO}_2$ . Однак були виявлені наступні переваги третинних амінів:

1. Третинні аміни не здатні вступати в реакцію типу (5.5) з утворенням побічних продуктів реакцій.

2. Зіставлення виду рівноважних кривих (рисунок 5.2), якісно характеризує поглинальну здатність ТЕА і МДЕА, показує, що при підвищеному тиску їх поглинальна здатність не менша, ніж у МЕА, зате їх значною мірою можна регенерувати скиданням тиску абсорбенту при його регенерації, а значить, економити тепло.

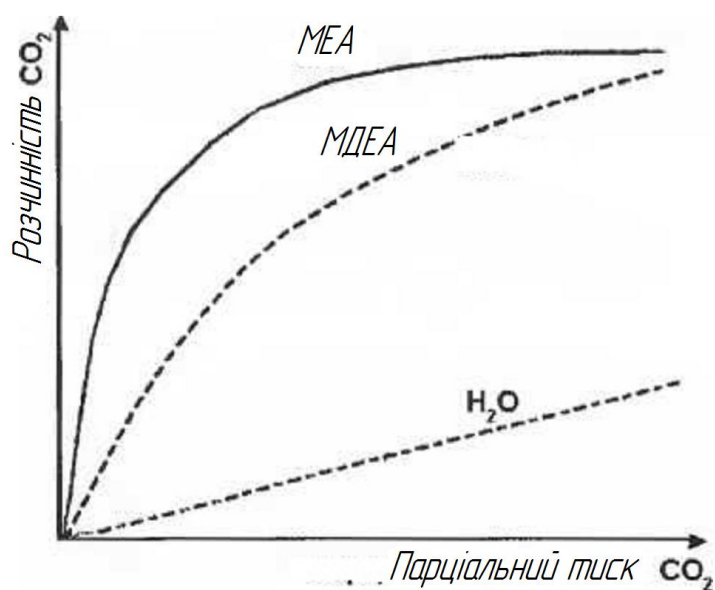
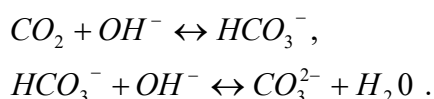


Рисунок 5.2 – Розчинність  $\text{CO}_2$  в різних абсорбентах.

Концентрація розчину МЕА в абсорбенті може змінюватися в широких межах. Зазвичай її вибирають з міркувань боротьби з корозією і з осмоленням розчину, а також прагнучи зменшити витрату тепла і збільшити продуктивність агрегату. На установках очищення розчином МЕА концентрацію розчину встановлюють зазвичай не вище 20%. Хоча підвищення концентрації МЕА і сприяє підвищенню поглинальної здатності та зменшенню циркуляції розчину, але

збільшення концентрації МЕА сприяє також підвищенню швидкості побічних реакцій і корозії. Крім того, при концентрації вище 30 %мас. помітно підвищується в'язкість розчину.

В промислових умовах ступінь карбонізації  $\alpha$  насиченого розчину на виході із абсорбера, який працює за атмосферного тиску, не перевищує 0,5 моль/моль. При  $\alpha > 0,5$  поглинання  $\text{CO}_2$  здійснюється, головним чином, відповідно реакціям взаємодії оксид карбону (IV) з іонами  $\text{OH}^-$



Швидкості цих реакцій малі і в значній мірі лімітують поглинання  $\text{CO}_2$ , тому швидкість абсорбції при  $\alpha > 0,5$  значно менша, ніж при  $\alpha < 0,5$ .

Температура процесу повинна бути на рівні 40°C, так як підвищення температури призводить до зсуву рівноваги в бік розкладу моноетаноламонію. Підвищення температури збільшує корозію обладнання. Зниження температури обмежене, так як при низьких температурах сповільнюється процес досягнення рівноваги. Підвищення тиску збільшує ступінь карбонізації  $\alpha$  (кількість абсорбованого  $\text{CO}_2$  (кмоль) одним кмоль розчину МЕА – в розрахунках позначена як  $x$ ). Тиск процесу абсорбції обумовлений тиском газів, що виходять з апаратів парової конверсії СО.

Чим вища концентрація  $\text{CO}_2$  у насиченому розчині, тим менша його циркуляція, і, відповідно, нижче витрати тепла на регенерацію. Збільшення ступеня карбонізації легко досягається зменшенням кількості циркулюючого розчину. Але треба враховувати, що при  $\alpha > 0,5$  швидкість хімічної реакції значно зменшується, а рівноважний тиск  $\text{CO}_2$  над розчином швидко збільшується, тому ступінь карбонізації більше 0,5 можна досягти лише при абсорбції під тиском і при тривалому перебуванні реакційної суміші в абсорбері. Підвищення ступеня карбонізації призводить до збільшення швидкості побічних реакцій і корозії.

Максимальна концентрація  $\text{CO}_2$  в очищеному газі обмежена вимогами стадії метанування, оскільки чим ця концентрація вище, тим сильніше нагрівається каталізатор. Тому вона не повинна перевищувати 0,1% і, згідно з регламентом, становить 0,03-0,05% (300-500 ppm). Однак МЕА, на відміну від інших абсорбентів, дозволяє без особливих труднощів досягати значно більш глибокого очищення.

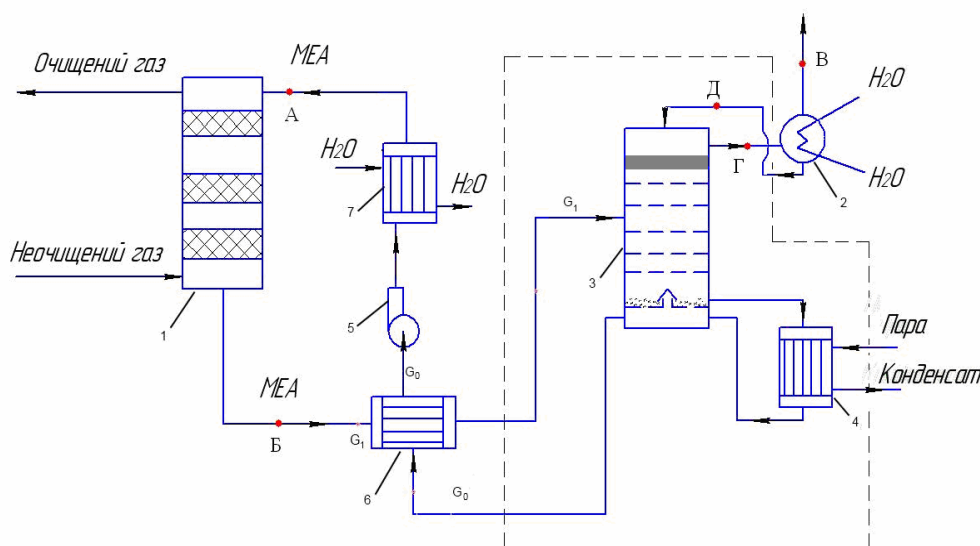
Відомо, що економічні показники абсорбційного очищення газу від  $\text{CO}_2$  визначаються витратами теплоти на регенерацію відпрацьованого розчину. Розглянемо вплив тиску в регенераторі на витрату теплоти і на глибину регенерації МЕА-розчину. Абсолютно справедливо вважається, що чим нижче тиск, тим менше розчинність газу. Як не дивно, але при десорбції  $\text{CO}_2$  з розчину МЕА вигідно не знижувати тиск, а підвищувати його. Чому? Справа в тому, що для того, щоб почалася десорбція, необхідно, щоб сума парціальних тисків водяної пари і  $\text{CO}_2$  була трохи вище тиску в регенераторі. Крім того важливо, щоб більше десорбувалося вуглекислого газу (щоб краще йшла регенерація розчину) і щоб менше випаровувалось води (щоб менше витрачати на це тепла). Отже, важливо, щоб відношення рівноважних парціальних тисків  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}_2}$  було мінімальним, інакше води буде випаровуватися надмірно багато в порівнянні з десорбцією  $\text{CO}_2$ . Для збільшення рівноважної температури (тобто температури кипіння) потрібно підняти тиск в регенераторі. Якщо ж просто піднімати температуру, не піднімаючи тиск, то це призведе до перевитрати пари.

Варто також розглянуто вплив значення ступеня карбонізації після регенерації МЕА-розчину на витрату теплоти. Доведено розрахунками і промисловим досвідом оптимальний ступінь карбонізації регенованого розчину, що відповідає мінімальній витраті теплоти. Ця величина для 20%-го розчину становить зазвичай 0,13 – 0,17 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЕА (19-24,5 г/дм<sup>3</sup>).

Фізичний зміст цього оптимуму простий. Якщо розчин регенерують погано, це призводить до надмірної циркуляції розчину і до надмірних витрат

тепла на його нагрівання. Якщо ж розчин регенерується надмірно добре, то це призводить до надмірних втрат тепла з парогазової сумішшю на виході з регенератора. Зовні це визначають по температурі ПГС на виході з регенератора, яка стає помітно вище температури насиченого розчину на вході в регенератор. Оптимальний ступінь карбонізації регенованого розчину залежить від стану теплообмінників та інших параметрів.

В промисловості використовують однопотоківі (рисунк 5.4) – розчин подається в абсорбер і регенератор одним потоком – і багато потоківі схеми очищення - розчин подається в абсорбер і регенератор двома або трьома потоками.



1 – абсорбер; 2 – сепаратор; 3 – регенератор; 4 – кип’ятильник; 5 – насос; 6 – теплообмінник; 7 – холодильник

Рисунок 5.4 – Схема однопотокового очищення газу від оксиду карбону (IV) розчином MEA.

Останні є більш складними, але більш економічними і використовуються в багатотоннажних виробництвах – 1360 т/добу за аміаком і більше.

Згідно з рисунком 5.4 протиточний абсорбер представляє собою вертикальний колонний апарат з трьома шарами насадки, кожна з яких представляє кільця Рашига або Палля або сідлоподібні насадку Інталокс різного

розміру. Розділення насадки на три решітки виправдано з механічної точки зору: велика маса насадки розподіляється на три решітки.

Для очищення технологічних газів велике поширення одержали масообмінні апарати з нерегулярною (засипаною навалом) насадкою різного типу. Такі апарати забезпечують високу надійність експлуатації в широкому діапазоні навантажень по газу й рідині, що важливо для агрегатів великої одиничної потужності. Переваги сідлоподібної насадки і кільця Палля обумовлені тим, що більш рівномірна в порівнянні з кільцями Рашига порозність зменшує можливість каналутворення, сідлоподібна насадка й кільця Палля можуть працювати при більш високих навантаженнях у порівнянні з кільцями Рашига. Переваги зазначених насадок перед кільцями Рашига особливо очевидні при збільшенні щільності зрошення, що робить їх перспективними для процесів очищення під підвищеним тиском.

Основні вимоги до абсорберів МЕА-очищення зводяться до наступного:

1) високий ступінь насичення хемосорбенту, що забезпечує високі техніко-економічні показники процесу; при цьому необхідно враховувати наявність в абсорбері декількох зон, що різко відрізняються кінетичними закономірностями; так, при ступені карбонізації  $x > 0,45$  середня швидкість абсорбції помітно нижче, ніж при малих  $x$ , що обумовлено протіканням порівняно повільних хімічних реакцій;

2) високий ступінь вилучення  $\text{CO}_2$  з газу (залишковий вміст  $\text{CO}_2$  не повинен перевищувати 0,01%);

3) незначний гідравлічний опір;

4) стабільність у роботі та легкість регулювання параметрів.

*Мета розрахунку: складання матеріального і теплового балансів, визначення параметрів апаратурного оформлення хемосорбційного процесу очищення технологічного газу від  $\text{CO}_2$ .*



### 5.2.1 МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС

Вихідні дані

Продуктивність по аміаку  $\Pi = 600$  т/добу.

Температура МЕА на вході  $T_{\text{вх}} = 313$  К.

Концентрація МЕА на вході в абсорбер  $C_{\text{МЕА}} = 18\%$  мас.

Кінцева концентрація  $\text{CO}_2$   $W_{\text{к}}(\text{CO}_2) = 0,01\%$ .

Ступінь карбонізації розчину на вході  $x_{\text{вх}} = 0,1$ .

Ступінь карбонізації розчину на виході  $x_{\text{вих}} = 0,5$ .

Тиск у абсорбері  $P_{\text{абс}} = 2,5$  МПа або  $P'_{\text{абс}} = 25$  атм.

Діаметр абсорберу  $D = 2,54$  м.

Об'ємна доля компонентів у вихідній суміші, %:

$W(\text{CO}_2) = 17,54$ ;  $W(\text{CO}) = 0,499$ ;  $W(\text{H}_2) = 61,454$ ;  $W(\text{CH}_4) = 0,269$ ;

$W(\text{N}_2) = 19,729$ ;  $W(\text{Ar}) = 0,259$ ;  $W(\text{H}_2\text{O}) = 0,25$ .

Молярні маси компонентів суміші, кг/кмоль:

$M(\text{CO}_2) = 44$ ;  $M(\text{CO}) = 28$ ;  $M(\text{H}_2) = 2$ ;  $M(\text{CH}_4) = 16$ ;  $M(\text{N}_2) = 28$ ;

$M(\text{Ar}) = 40$ ;  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ ;  $M(\text{МЕА}) = 61$ .

Густина газів при нормальних умовах  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>:

$\rho(\text{CO}_2) = 1,964$ ;  $\rho(\text{CO}) = 1,25$ ;  $\rho(\text{H}_2) = 0,089$ ;  $\rho(\text{CH}_4) = 0,714$ ;

$\rho(\text{N}_2) = 1,25$ ;  $\rho(\text{Ar}) = 1,785$ ;  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,804$ .

Розрахунок

1. Витрата водню  $R$ , що необхідна для підтримання заданої продуктивності по аміаку з урахуванням надлишку 13%, що пов'язаний з його втратою на стадіях технологічного процесу виробництва аміаку, м<sup>3</sup>/добу:

$$R = \frac{\Pi \cdot 1000 \cdot 3 \cdot M(\text{H}_2) \cdot 1,13}{2 \cdot M(\text{NH}_3) \cdot \rho(\text{H}_2)} = 1344349$$

2. Витрата вихідного газу, що подається на очищення,  $V_0$ , м<sup>3</sup>/год :

$$V_0 = \frac{R \cdot 100}{W(\text{H}_2) \cdot 24} = 91148,7$$

3. Витрата  $\text{CO}_2$ ,  $Q(\text{CO}_2)$ , м<sup>3</sup>/год:

$$Q(\text{CO}_2) = \frac{V_0 \cdot W(\text{CO}_2)}{100} = 15987 ;$$

$$Q''(\text{CO}_2) = Q(\text{CO}_2) \cdot \rho(\text{CO}_2) = 31399 \text{ кг / год} .$$

Аналогічно розраховуються витрати інших компонентів суміші ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

4. Витрати газу до очищення  $Q''_{\text{г}}$ , кг/год:

$$Q''_{\text{г}} = Q''(\text{CO}_2) + Q''(\text{CO}) + Q''(\text{H}_2) + Q''(\text{CH}_4) + Q''(\text{N}_2) + Q''(\text{Ar}) + Q''(\text{H}_2\text{O}) = 60211.$$

5. Витрати очищеного газу (в першому наближенні)  $V_k$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$V_k = \frac{V_0 \cdot (100 - W(\text{CO}_2))}{100 - W_k(\text{CO}_2)} = 75169$$

5. Кількість поглинутого  $\text{CO}_2$  в першому наближенні (не враховується абсорбція інших газів) дорівнює зміні об'єму газу,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$\Delta V = V_0 - V_k$$

Густина розчину MEA,  $\rho(\text{MEA})$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ :

$$\rho(\text{MEA}) = 1157,767 + 0,357 \cdot C_{\text{MEA}} - 0,533 \cdot T_{\text{ex}} = 997,364 .$$

Молярна концентрація водного розчину MEA,  $C_{\text{м}}(\text{MEA})$ ,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ :

$$C_{\text{м}}(\text{MEA}) = \frac{\rho(\text{MEA}) \cdot C(\text{MEA})}{M(\text{MEA}) \cdot 100} = 2,94.$$

Витрати розчину MEA,  $L(\text{MEA})$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$L(\text{MEA}) = \frac{\Delta V}{22,4 \cdot C(\text{MEA}) \cdot (X_{\text{вих}} - X_{\text{вх}})} = 606.$$

Витрати розчину MEA на вході в абсорбер,  $L'(\text{MEA})$ ,  $\text{кг}/\text{год}$ :

$$L'(\text{MEA}) = \rho(\text{MEA}) \cdot L(\text{MEA}) = 604401;$$

$$L'' = \frac{L'(\text{MEA}) \cdot C(\text{MEA})}{M(\text{MEA}) \cdot 100} = 1783,5 \text{ кмоль / год}.$$

або

Витрати MEA до абсорбції,  $Q''(\text{MEA})$ ,  $\text{кг}/\text{год}$ :

$$Q''(\text{MEA}) = \frac{L'(\text{MEA}) \cdot C(\text{MEA})}{100} = 108792.$$

7. Витрати  $\text{CO}_2$  з розчином MEA до абсорбції,  $B'(\text{CO}_2)$ ,  $\text{кг}/\text{год}$ :

$$B'(\text{CO}_2) = X_{\text{вх}} \cdot L''(\text{MEA}) \cdot M(\text{CO}_2) = 7847$$

Витрати  $\text{H}_2\text{O}$  з розчином до абсорбції,  $B'(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{кг}/\text{год}$ :

$$B'(H_2O) = L'(MEA) - Q''(MEA) - B'(CO_2) = 487761,6;$$

$$\text{або } B(H_2O) = \frac{B'(H_2O)}{1000} = 487,8 \text{ м}^3/\text{год.}$$

8. Витрати  $CO_2$  з газом після очистки,  $D(CO_2)$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$D(CO_2) = \frac{V_k \cdot W_k(CO_2)}{100} = 7,517;$$

$$\text{або } D'(CO_2) = D(CO_2) \cdot \rho(CO_2) = 14,76 \text{ кг} / \text{год}.$$

Кількість поглинутого  $CO_2$   $\Pi(CO_2)$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$\Pi(CO_2) = \frac{W(CO_2) \cdot V_0}{100} - D(CO_2) = 15980$$

$$\text{або } \Pi'(CO_2) = \Pi(CO_2) \cdot \rho(CO_2) = 31384,7 \text{ кг/год.}$$

Починаючи з пункту 6, організувати ітераційний розрахунок: привласнити у відповідній комірці  $\Delta V = \Pi(CO_2)$  і перерахунок відбудеться автоматично. Для організації ітерації: «Сервис», «Параметри», «Вычисления», відмітити «итерации», ОК.

9. Кількість абсорбованих компонентів газової суміші при робочих умовах далі визначається за їх розчинністю у воді при нормальних умовах – перша цифра в чисельнику.

Кількість поглинутого  $CO$ ,  $\Pi(CO)$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$\Pi(CO) = \frac{0,0165 \cdot B(H_2O) \cdot 273 \cdot P'_{абс} \cdot W(CO)}{T_{ex} \cdot 100} = 0,88;$$

$$\text{або } \Pi'(CO) = \Pi(CO) \cdot \rho(CO) = 1,1 \text{ кг/год.}$$

Кількість поглинутого  $H_2$ ,  $\Pi(H_2)$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$\Pi(H_2) = \frac{0,0153 \cdot B(H_2O) \cdot 273 \cdot P'_{абс} \cdot W(H_2)}{T_{ex} \cdot 100} = 100;$$

$$\text{або } \Pi'(H_2) = \Pi(H_2) \cdot \rho(H_2) = 8,9 \text{ кг/год.}$$

Кількість поглинутого  $CH_4$ ,  $\Pi(CH_4)$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$\Pi(CH_4) = \frac{0,02369 \cdot B(H_2O) \cdot 273 \cdot P'_{абс} \cdot W(CH_4)}{T_{ex} \cdot 100} = 0,68;$$

$$\text{або } \Pi'(CH_4) = \Pi(CH_4) \cdot \rho(CH_4) = 0,48 \text{ кг/год.}$$

Кількість поглинутого  $N_2$ ,  $\Pi(N_2)$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$\Pi(N_2) = \frac{0.011 \cdot B(H_2O) \cdot 273 \cdot P'_{абс} \cdot W(N_2)}{T_{ex} \cdot 100} = 23,1;$$

$$\text{або } \Pi'(N_2) = \Pi(N_2) \cdot \rho(N_2) = 28,9 \text{ кг/год.}$$

Кількість поглинутого Ar,  $\Pi(\text{Ar})$ , м<sup>3</sup>/год:

$$\Pi(\text{Ar}) = \frac{0.0252 \cdot B(H_2O) \cdot 273 \cdot P'_{абс} \cdot W(\text{Ar})}{T_{ex} \cdot 100} = 0,69;$$

$$\text{або } \Pi'(\text{Ar}) = \Pi(\text{Ar}) \cdot \rho(\text{Ar}) = 1,24 \text{ кг/год.}$$

10. Витрати CO після очищення  $D(\text{CO})$ , м<sup>3</sup>/год:

$$D(\text{CO}) = Q(\text{CO}) - \Pi(\text{CO}) = 453,96;$$

$$\text{або } D'(\text{CO}) = D(\text{CO}) \cdot \rho(\text{CO}) = 567,4 \text{ кг/год.}$$

Аналогічно розраховують витрати H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> і Ar після очищення.

11. Тиск пари води  $P(\text{H}_2\text{O})$  в газі після очищення визначають за наступним рівнянням, атм:

$$P(\text{H}_2\text{O}) = \frac{e^{20,4897 - (5156/T_{ex})}}{760} 0,072.$$

Молярна частка H<sub>2</sub>O,  $N(\text{H}_2\text{O})$ , в очищеному газі складає:

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P'_{абсорбера}} = 0,0029.$$

Витрати H<sub>2</sub>O після очищення,  $D(\text{H}_2\text{O})$ , м<sup>3</sup>/год:

$$D(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V_k \cdot N(\text{H}_2\text{O})}{1 - N(\text{H}_2\text{O})} = 217,6; \quad \text{або} \quad D'(\text{H}_2\text{O}) = \frac{D(\text{H}_2\text{O}) \cdot 18}{22,4} = 174,9 \text{ кг / год.}$$

Таким чином сконденсувалося водяної пари, кг/год.:

$$\Delta D = Q''(\text{H}_2\text{O}) - D'(\text{H}_2\text{O}) = 8,65.$$

12. Витрати газу після очищення  $D_g$ , м<sup>3</sup>/год:

$$D_g = D(\text{H}_2\text{O}) + D(\text{CO}) + D(\text{CO}_2) + D(\text{H}_2) + D(\text{CH}_4) + D(\text{N}_2) + D(\text{Ar}) = 75033.$$

Результат не співпадає з розрахованим вище в п.5  $V_k = 75169$ , тому необхідно організувати ітераційний розрахунок, починаючи з п. 5: привласнити у відповідній комірці  $V_k = D_g$  і перерахунок відбудеться автоматично. Для

Таблиця 5.2 – Матеріальний баланс процесу очищення технологічного газу

Прихід				
Компонент	м <sup>3</sup> /год	%	кг/год	%
1	2	3	4	5
Технологічний газ	V0		Q'' <sub>г</sub>	
CO <sub>2</sub>	Q(CO <sub>2</sub> )		Q'' (CO <sub>2</sub> )	
CO	Q(CO)		Q'' (CO)	
H <sub>2</sub>	Q(H <sub>2</sub> )		Q'' (H <sub>2</sub> )	
CH <sub>4</sub>	Q(CH <sub>4</sub> )		Q'' (CH <sub>4</sub> )	
N <sub>2</sub>	Q(N <sub>2</sub> )		Q'' (N <sub>2</sub> )	
Ar	Q(Ar)		Q'' (Ar)	
H <sub>2</sub> O	Q(H <sub>2</sub> O)		Q'' (H <sub>2</sub> O)	
Розчин MEA	-		L'(MEA)	
MEA	-		Q''(MEA)	
H <sub>2</sub> O	-		B'(H <sub>2</sub> O)	
CO <sub>2</sub>	-		B'(CO <sub>2</sub> )	
Всього	V0		Q'' <sub>г</sub> + L'(MEA)	
Витрата				
Компонент	м <sup>3</sup> /год	%	кг/год	%
Технологічний газ	Д <sub>г</sub>		ΣД' <sub>i</sub>	
CO <sub>2</sub>	Д(CO <sub>2</sub> )		Д'(CO <sub>2</sub> )	
CO	Д(CO)		Д'(CO)	
H <sub>2</sub>	Д (H <sub>2</sub> )		Д'(H <sub>2</sub> )	
CH <sub>4</sub>	Д (CH <sub>4</sub> )		Д'(CH <sub>4</sub> )	
N <sub>2</sub>	Д (N <sub>2</sub> )		Д'(N <sub>2</sub> )	
Ar	Д (Ar)		Д'(Ar)	
H <sub>2</sub> O	Д (H <sub>2</sub> O)		Д'(H <sub>2</sub> O)	
Розчин MEA			Φ(MEA)	
MEA			Q''(MEA)	
H <sub>2</sub> O			B'(H <sub>2</sub> O) + ΔД	
CO <sub>2</sub>			Π'(CO <sub>2</sub> ) + B'(CO <sub>2</sub> )	

Продовження таблиці 5.2				
1	2	3	4	5
CO			П'(CO)	
H <sub>2</sub>			П'(H <sub>2</sub> )	
CH <sub>4</sub>			П'(CH <sub>4</sub> )	
N <sub>2</sub>			П'(N <sub>2</sub> )	
Ar			П'(Ar)	
Всього			ΣД'і+ Φ(МЕА)	

Таблиця 5.3 – Контрольний розрахунок очищення газу розчином МЕА

Прихід				
Компонент	м <sup>3</sup> /год	%	кг/год	%
1	2	3	4	5
Технологічний газ	91148,7	100,0	60211,3	100
CO <sub>2</sub>	15987,49	17,54	31399,42	52,15
CO	454,8	0,5	568,5	0,94
H <sub>2</sub>	56014,5	61,4	4985,2	8,28
CH <sub>4</sub>	245,19	0,27	175,0	0,29
N <sub>2</sub>	17982,7	19,7	22478,41	37,33
Ar	236,07	0,2	421,4	0,70
H <sub>2</sub> O	227,87	0,25	183,2	0,30
Розчин МЕА	-	-	604401,1	100
МЕА	-	-	108792,2	18,0
H <sub>2</sub> O	-	-	487761,6	80,7
CO <sub>2</sub>	-	-	7847,3	1,3
Всього	91148,73		664612,5	
Витрата				
Компонент	м <sup>3</sup> /год	%	кг/год	%
Технологічний газ	75035,860	100,000	28779,924	100,000
CO <sub>2</sub>	7,500	0,010	14,740	0,050
CO	453,956	0,605	567,446	1,972

Продовження таблиці 5.3				
H <sub>2</sub>	55914,539	74,517	4976,394	17,291
CH <sub>4</sub>	244,512	0,326	174,582	0,607
N <sub>2</sub>	17959,651	23,935	22449,564	78,004
Ar	235,381	0,314	420,155	1,460
H <sub>2</sub> O	220,320	0,294	177,043	0,615
Розчин MEA	-	-	635832,560	100,000
MEA	-	-	108792,209	17,120
H <sub>2</sub> O	-	-	487767,812	76,750
CO <sub>2</sub>	-	-	39231,969	6,130
CO	-	-	1,095	0,000
H <sub>2</sub>	-	-	8,900	0,001
CH <sub>4</sub>	-	-	0,484	0,0001
N <sub>2</sub>	-	-	28,852	0,005
1	2	3	4	5
Ar	-	-	1,239	0,0002
Всього	75035,860		664612,483	

організації ітерації: «Сервис», «Параметри», «Вычисления», відмітити «итерации», ОК.

Кількість поглинутих компонентів суміші  $\Pi'_{\text{комп}}$ , кг/год:

$$\Pi'_{\text{комп}} = \Pi'(\text{CO}) + \Pi'(\text{CO}_2) + \Pi'(\text{H}_2) + \Pi'(\text{CH}_4) + \Pi'(\text{N}_2) + \Pi'(\text{Ar}) = 31425,6.$$

Витрати розчину MEA на виході із абсорбера  $\Phi(\text{MEA})$ , кг/год:

$$\Phi(\text{MEA}) = \Pi'_{\text{комп}} + L'(\text{MEA}) + \Delta D = 641019.$$

Отримані дані внести до таблиці 5.2.

### 5.2.2 ТЕПЛОВІ РОЗРАХУНКИ

Розрахунок теплового балансу процесу очищення зводиться до розрахунку температури розчину на виході із абсорбера  $T_{\text{вих}}$ , К:

$$T_{\text{вих}} = T_{\text{вх}} + \frac{\Pi(\text{CO}_2) \cdot 44 \cdot Q}{22.4 \cdot \Phi(\text{MEA}) \cdot \bar{C}_{\text{MEA}}} = 336,5 \text{ K},$$

де  $Q$  – тепловий ефект абсорбції ( $Q = 1918$  кДж/кг  $\text{CO}_2$ );

$\bar{C}_{MEA}$  - середня теплоємність МЕА ( $\bar{C}_{MEA} = 4$  кДж/(кг·К)).

### 5.2.3 РОЗРАХУНОК РЕГЕНЕРАЦІЇ РОЗЧИНУ МОНОЕТАНОЛАМІНУ

Згідно з рисунком 5.4 та рисунком 1.4 регенератор представляє собою вертикальний колонний апарат з сітчастими тарілками. В регенераторі розчин стікає з верхніх тарілок на нижні, підігріваючись парами, що піднімаються назустріч. Суміш пари і  $\text{CO}_2$  проходить відділювач крапель (верх регенератора), де контактує з флегмою (конденсат з сепаратору 2). При цьому суміш пари і  $\text{CO}_2$  дещо охолоджується, що враховано нижче за текстом відповідними розрахунками. При нагріванні проходить десорбція  $\text{CO}_2$  з розчину, яка закінчується в нижній частині регенератора при нагріванні розчину в кип'ятильнику МЕА 4, куди подається глуха пара. Розчин подається з нижньої частини регенератору в трубний простір кип'ятильника, а в міжтрубний простір подається пара. Кипляча суміш з кип'ятильника подається в куб – нижню частину регенератора 3.

Регенований розчин виходить з нижньої частини регенератора при  $120^\circ\text{C}$ , охолоджується до  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  в теплообміннику 6 та холодильнику 7, насосом 5 знову подається на зрошення абсорберу 1. Після теплообмінника 6 встановлено дросель для зниження тиску розчину, при цьому частина рідини перетворюється на пару. Відмітимо, що витрата пари в кип'ятильник 4 визначає вартість регенерації розчину МЕА і процесу очищення в цілому.

*Мета роботи: розрахунок в середовищі Excel матеріальних потоків, теплового балансу і апаратного оформлення десорбційного процесу.*

#### **Вихідні дані**

Температура газу на виході із сепаратору 2:  $t = 40^\circ\text{C}$ ;

тиск насиченої пари при  $t = 40^\circ\text{C}$  :  $P_2^* = 54,9$  мм.рт.ст.;

тиск на виході із сепаратору 2:  $P_2 = 1,6$  атм.

Температура газу на виході з верхньої тарілки :  $t = 100^\circ\text{C}$ ;



тиск насиченої пари при  $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  :  $P_3^{**} = 760\text{ мм.рт.ст.}$  ;

Температура газу на виході з регенератору 3 (т.Г) :  $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

тиск насиченої пари при  $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  :  $P_3^* = 355,1\text{ мм.рт.ст.}$  ;

тиск на виході з регенератору 3 :  $P_3 = 1,6\text{ атм.}$

Таблиця 5.4 – Зведений матеріальний баланс очищення газу

Прихід				
Компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
1	2	3	4	5
Газ, в т.ч.				
CO <sub>2</sub>				17,52
CO				0,52
H <sub>2</sub>				61,37
CH <sub>4</sub>				0,26
N <sub>2</sub>				19,77
Ar				0,27
H <sub>2</sub> O				0,29
Розчин, т.ч:	542300		-	-
МЕА		20,00	-	-
H <sub>2</sub> O		78,56	-	-
CO <sub>2</sub>	m <sub>0</sub>	1,44	-	-
Всього			90980	100,0
Витрати				
Компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
Газ в т.ч.				100,0
CO <sub>2</sub>				0,01
CO				0,63
H <sub>2</sub>				74,54

Продовження таблиці 5.4				
1	2	3	4	5
CH <sub>4</sub>				0,31
N <sub>2</sub>				24,03
Ar				0,33
H <sub>2</sub> O				0,15
Розчин, в т.ч:	573750		-	-
MEA		18,90	-	-
H <sub>2</sub> O		74,27	-	-
CO <sub>2</sub>	m <sub>1</sub>	6,82	-	-
CO		0,0002	-	-
H <sub>2</sub>		0,0014	-	-
CH <sub>4</sub>		0,0001	-	-
N <sub>2</sub>		0,0044	-	-
Ar		0,0002	-	-
Всього		100,0	74784	100,0

Вище надано таблицю, що стосується стадії очищення газу від CO<sub>2</sub>. Це дозволяє безпосередньо розрахувати баланси стадії регенерації після заповнення таблиці результатами відповідних розрахунків.

### ***Розрахунок матеріального балансу***

Ступінь карбонізації розчину на вході в абсорбер в точці А, кмольCO<sub>2</sub>/кмольМЕА:

$$\alpha_0 = \frac{m_0 CO_2 \cdot M_{MEA}}{M_{CO_2} \cdot m_0 MEA},$$

де  $m_0 CO_2$  - маса CO<sub>2</sub>, яку містить розчин МЕА на вході в абсорбер;  $m_0 MEA$  - маса МЕА.

Ступінь карбонізації в точці Б, кмольСО<sub>2</sub>/кмольМЕА:  $\alpha_1 = \frac{m_1 CO_2 \cdot 61}{44 \cdot m_1 MEA}$ ,

де  $m_1 CO_2$  - маса СО<sub>2</sub>, яку містить розчин МЕА на виході з абсорберу;  
 $m_1 MEA$  - маса МЕА.

Таблиця 5.5 – Склад сухого газу на виході із сепаратору (т. В)

Компонент	кг/год	% мас	м <sup>3</sup> /год	% об.
СО <sub>2</sub>	$m_1 - m_0$			
СО				
Н <sub>2</sub>				
СН <sub>4</sub>				
Н <sub>2</sub>				
Аr				
Всього	$\Sigma$	$\Sigma$	$\Sigma = V_g$	$\Sigma$

Вологість газу на виході із сепаратору поз. 2, частка:  $N = \frac{P_2^*}{P_2} = \frac{V_2}{V_g + V_2}$ ,

звідки при відомому значенні витрати сухого газу  $V_g$  визначають витрату водяної пари  $V_2$ . Склад вологого газу на виході із сепаратору (т. В) навести у вигляді таблиці, де  $m_1 - m_0$  – різниця між кількістю СО<sub>2</sub>, що міститься у відпрацьованому та регенованому розчині МЕА, відповідно.

Таблиця 5.6 – Склад вологого газу на виході із сепаратору (т. В)

Компонент	кг/год	% мас	м <sup>3</sup> /год	% об.
СО <sub>2</sub>	$m_1 - m_0$			
СО				
Н <sub>2</sub>				
СН <sub>4</sub>				
Н <sub>2</sub>				
Аr				
Н <sub>2</sub> О	$m_2$		$V_2$	
Всього			$\Sigma$	

Відносна вологість газу на виході з регенератору поз. 3, частка:

$$N = \frac{P_3^*}{P_3} = \frac{V_3}{V_g + V_3},$$

звідки при відомому значенні витрати сухого газу  $V_g$  визначають витрату водяної пари  $V_3$ . Склад вологого газу на виході з регенератору (т. Г) привести у вигляді наступної таблиці.

Таблиця 5.7 – Склад вологого газу на виході з регенератору

Компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
CO <sub>2</sub>	$m_1 - m_0$			NCO <sub>2</sub>
CO				
H <sub>2</sub>				
CH <sub>4</sub>				
N <sub>2</sub>				
Ar				
H <sub>2</sub> O	$m_3$		$V_3$	
Всього			$\Sigma = V$	

### ***Розрахунок теплового балансу***

#### ***Вихідні дані:***

середня теплоємність розчину МЕА, кДж/(кг·°C):  $C_{p\text{ср}} = 4$ ;

теплоємність пари на виході з регенератору (т. Г), кДж/(кмоль·°C):

$C_{p3} = 35$ ;

температура розчину МЕА на виході з абсорберу  $t_1 = 60^\circ\text{C}$ ;

температура розчину МЕА на вході в регенератор, °C:  $t_{\text{вх}} = 100$ ;

температура розчину після кип'ятильника МЕА, °C:  $t_{\text{вих}} = 120$ ;

температура конденсату на виході сепаратору поз. 2, °C:  $t_4 = 40$ ;

теплота десорбції CO<sub>2</sub>, кДж/кг CO<sub>2</sub>:  $Q_{\text{CO}_2} = 1507$ ;

теплота випаровування води в умовах регенератору, кДж/кг:

$Q_{\text{вип}} = 2200$ .

Параметри насиченої пари на вході в кип'ятильник МЕА:

температура, °C:  $t_{\text{кип.вх}} = 150$ ;

тиск насиченої пари, атм :  $P = 4,9$ ;

теплота фазового переходу пара – вода, кДж/кг:  $\Delta H_{\text{ф.п.}} = 2111$ .

### *Алгоритм розрахунку*

Розрахунок теплового балансу зводиться до визначення температури регенованого розчину МЕА на виході з теплообмінника поз. 6 ( $t_{\text{тепл}}$ ), а також витрат насиченої пари ( $G_{\text{п}}$ ), що подається в кип'ятильник МЕА.

З рівняння теплового балансу теплообмінника 6:

$$G_1 \cdot t_1 \cdot C_{\text{сер}} + G_0 \cdot t_{\text{вих}} \cdot C_{\text{сер}} = G_1 \cdot t_{\text{вх}} \cdot C_{\text{сер}} + G_0 \cdot t_{\text{тепл}} \cdot C_{\text{сер}} \quad (4)$$

визначимо (приймаємо незмінність теплоємності обох потоків розчину МЕА)  $t_{\text{тепл}}$ , °C:

$$t_{\text{тепл}} = \frac{G_1 \cdot t_1 + G_0 \cdot t_{\text{вих}} - G_1 \cdot t_{\text{вх}}}{G_0}. \quad (5)$$

Основними статтями приходу теплового балансу регенерації згідно штрихового контуру рисунку 5.4 є:

- теплота, що вноситься з розчином МЕА, кДж:  $Q_1 = G_1 \cdot t_{\text{вх}} \cdot C_{\text{сер}}$ ;
- теплота конденсату – флегми (в т. Д), кДж:

$$Q_4 = m_4 \cdot t_4 \cdot C_{\text{води}}, (m_4 = m_3 - m_2),$$

де  $C_{\text{води}}$  - середня теплоємність води, кДж/(кг·°C):  $C_{\text{води}} = 4,19$ ;

- теплота, що вноситься з насиченою парою, кДж:  $Q_{\text{п}}$ .

Основними статтями витрат теплового балансу є:

- теплота, що виноситься вологим газом з регенератору (т. Г), кДж:

$$Q_3 = V \cdot t_{\text{вх}} \cdot C_{\text{п3}}/22,4;$$

- теплота реакції десорбції  $\text{CO}_2$ , кДж:

$$Q_{5\text{д}} = Q_{\text{CO}_2} \cdot (m_1 - m_0)$$

і випаровування  $\text{H}_2\text{O}$ , кДж:

$$Q_{5\text{в}} = Q_{\text{вип}} \cdot m_3;$$

- теплота, що виноситься регенованим розчином МЕА, кДж:

$$Q_6 = G_0 \cdot t_{\text{вих}} \cdot C_{\text{сер}};$$

- втрати теплоти (прийняти 5 % від приходу), кДж:

$$Q_{\text{втрат}} = (Q_1 + Q_4 + Q_{\text{п}}) \cdot 0,05.$$

Таким чином з рівняння теплового балансу

$$Q_1 + Q_4 + Q_{\text{п}} = Q_3 + Q_5 + Q_6 + Q_{\text{втрат}}.$$

$Q_{\text{п}}$  визначається як :  $Q_{\text{п}} = (Q_3 + Q_5 + Q_6 - 0,95 \cdot Q_1 - 0,95 \cdot Q_4) / 0,95$

Витрата насиченої пари, що подається в кип'ятильник МЕА:

$$G_{\text{п}} = Q_{\text{п}} / \Delta H_{\text{ф.п.}}$$

На практиці витрата насиченої пари є менше розрахованої, оскільки після теплообмінника 6 відбувається дроселювання зі зміною тиску від 28 атм до 1,62 атм, і частина води в розчині МЕА перетворюється на пару, тому в регенератор надходить не вода, а суміш води і насиченої пари.

#### Контрольні питання

Методи очищення газів від оксиду карбону (IV), область застосування, переваги і недоліки. Конструкції десорберів, область застосування, переваги і недоліки. Методи збільшення швидкості десорбції.

### 5.3 РОЗРАХУНОК ОЧИЩЕННЯ ГАЗУ ВІД ОКСИДУ КАРБОНУ (IV) РОЗЧИНОМ ПОТАШУ

#### 5.3.1 Теоретичні відомості і технологічна схема

На агрегатах, закуплених за кордоном, продовжують експлуатуватися установки очищення газу від  $\text{CO}_2$ , засновані на його абсорбції гарячими розчинами поташу (карбонату калію  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Поташ в якості хемосорбенту застосовувався і раніше при температурі навколишнього середовища до впровадження МЕА.

Однак розчинність поташу у воді невелика, і особливо мала розчинність гідрокарбонату калію - продукту реакції  $\text{CO}_2$  з поташем:



Крім того, швидкість цієї реакції при звичайних температурах мала. З усіх цих причин абсорбція  $\text{CO}_2$  в зазначених умовах давно не застосовується. З тієї

ж причини не застосовується і абсорбція розчинами соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  тому, що розчинність солей натрію в воді істотно нижче розчинності солей калію.

Основна ідея переходу на очищення гарячими розчинами поташу полягає в тому, що з підвищенням температури збільшується розчинність солей і швидкість хімічної реакції (5.8).

Основні технологічні переваги гарячого поташевого очищення перед МЕА очищенням (в її класичному, застарілому варіанті) такі:

1. Теплота абсорбції  $\text{CO}_2$  в розчинах гарячого поташу приблизно в 2,5 рази менше, ніж при абсорбції розчинами МЕА (близько  $282 \text{ ккал/м}^3 \text{ CO}_2$  в порівнянні з приблизно  $700 \text{ ккал/м}^3 \text{ CO}_2$ ). Це дозволяє в деякій мірі знизити витрати тепла на регенерацію абсорбенту.

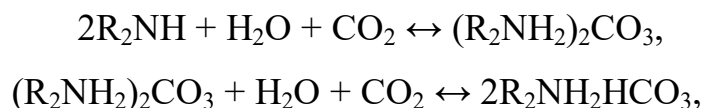
Таким чином, поташ є більш «слабким» абсорбентом в порівнянні з МЕА, що дає йому перевагу при його регенерації, але й погіршує його абсорбційні якості. Тому поташ непридатний при низькому тиску абсорбції і при звичайних тисках синтезу аміаку не дозволяє отримати настільки ж глибоке очищення, як МЕА. В кінцевому підсумку доводиться поташ «активувати». Найбільш поширеним активатором є ДЕА, хоча впроваджуються і інші активатори.

2. Розчинність  $\text{CO}_2$  у водних розчинах поташу збільшується зі збільшенням тиску не настільки різко, як при абсорбції розчином МЕА. Тому при дроселюванні (зниженні тиску) насиченого розчину поташу, виділяється більше  $\text{CO}_2$ , ніж при МЕА очищення.

Водні розчини поташу ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  – карбонату калію), активовані різними добавками, широко застосовуються для очищення газів від двооксиду вуглецю. В імпорتنих схемах очищення абсорбентом є розчин поташу, що містить диетаноламін (ДЕА), інгібітор корозії – оксид ванадію (V) та засоби проти спінювання розчину (різні силіконові масла).

Додавання ДЕА у поташний розчин дозволяє значно знизити рівноважний тиск  $\text{CO}_2$  над розчином за малих ступенів його карбонізації (в умовах верхньої частини абсорбера), тобто досягти більш тонкого очищення, а

також збільшити швидкість абсорбції  $\text{CO}_2$  гарячим ( $70\text{--}100^\circ\text{C}$ ) розчином карбонату калію в 1,5–2 рази в порівнянні з чистим розчином  $\text{K}_2\text{CO}_3$  і за високих ступенів карбонізації розчину (тобто в нижній частині абсорбера). Рівняння взаємодії оксиду вуглецю (IV) з ДЕА:



де  $\text{R} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Температура розчину в абсорбері не повинна перевищувати температури його кипіння за атмосферного тиску. Максимальна концентрація розчину поташу вибирається таким чином, щоб зменшити об'єм циркулюючого розчину та уникнути випадіння осаду, тому гранична концентрація поташу в робочому розчині повинна бути не більше 40% (реально до 30%).

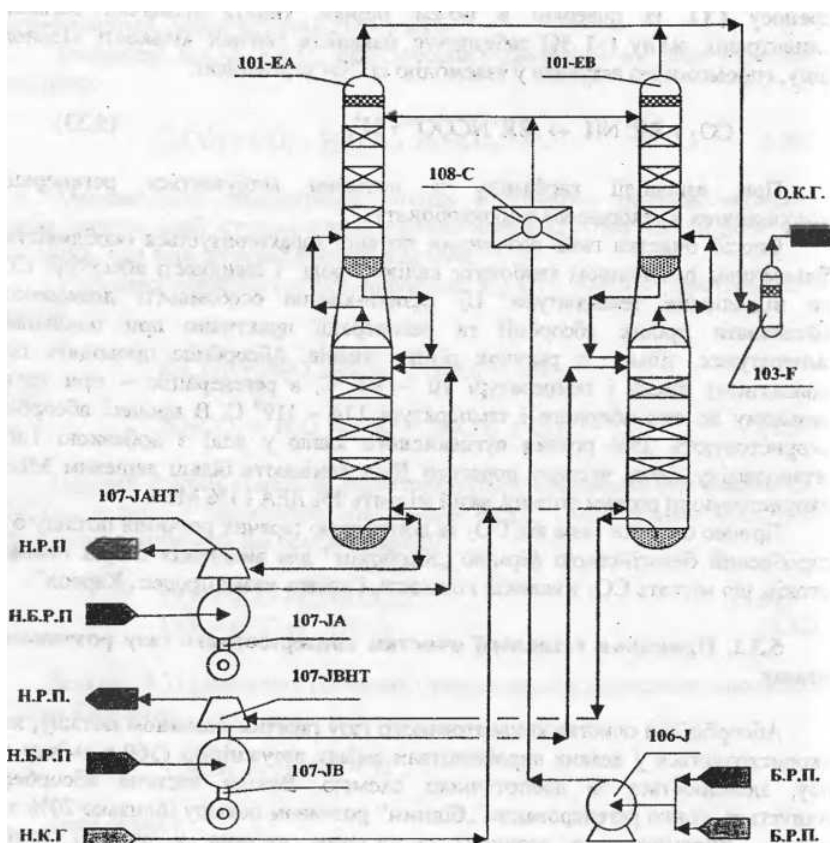
Абсорбційне очищення конвертованого газу гарячим розчином поташу, яке використовується у деяких виробництвах аміаку потужністю 1360 т аміаку на добу, здійснюється за двопоточною схемою – див. рисунок 1.6. Принципова схема пронесу абсорбції розчином поташу приведена на рисунку 5.5, а регенерації - на рисунку 5.6. Верхня частина абсорбера зрошується тонко регенованим «бідним» розчином поташу (близько 20% від усього циркулюючого розчину), а остання частина у вигляді грубо регенованого «напівбідного» розчину подається на зрошування в середню частину абсорбера. При цьому в процесах абсорбції і регенерації використовують по два апарати, які працюють паралельно.

Конвертований газ, що виходить з реактору парової низькотемпературної конверсії  $\text{CO}$ , містить близько 70% сухого газу і 30% водяної пари. Він має температуру до  $250^\circ\text{C}$  і перед абсорбцією підлягає охолодженню спочатку до температури  $179^\circ\text{C}$  (температури насиченої вологої пари) шляхом уприскування технологічного конденсату, а потім у двох газових кип'ятильниках поз. **105 СА/СВ** відділення регенерації розчину поташу (рисунок 5.6) і підігрівачах димінералізованої води, які на схемі не показано, до



температури 83°C. Охолоджений газ звільнюється від надлишків технологічного конденсату у сепараторі, який на схемі теж не показано, і подається на стадію абсорбції (рисунок 5.5).

Неочищений конвертований газ (**Н.К.Г.**) після сепаратору розділяється на два потоки і подається у низ абсорберів поз. **101-ЕА/ЕВ**. Газ піднімається в абсорберах знизу нагору через насадку і вступає у контакт з розчином поташу, який стікає по насадці і абсорбує  $\text{CO}_2$ : В міру проходження через абсорбери поз. **101-ЕА/ЕВ** конвертований газ очищається від двооксиду вуглецю, надходить у сепаратор очищеного газу поз. **103-Ф**, де відбувається відділення унесеної вологи, і направляється на наступну стадію тонкої очистки від залишків  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  (метанування).



**Н.К.Г.** - неочищений конвертований газ; **О.К.Г.** - очищений конвертований газ; **Н.Р.П.** - насичений розчин поташу; **Б.Р.П.** – «бідний» розчин поташу; **Н.Б.Р.П.** – «напівбідний» розчин поташу

Рисунок 5.5 – Принципова схема абсорбції  $\text{CO}_2$  розчином поташу.

Абсорбція  $\text{CO}_2$  відбувається при тиску 2,79 МПа за двопоточною схемою у двох секціях абсорберів з застосуванням двох потоків розчину поташу: «бідного» - тонко регенованого розчину поташу із нижніх кубів регенераторів і «напівбідного» - частково регенованого розчину, отриманого із верхньої секції регенераторів-рекуператорів поз. **102-ЕА/ЕВ** (рисунок 5.6).

У нижній секції абсорбера частково регенований і охолоджений в регенераторі-рекуператорі розчин поташу застосовується для видалення зі спрямованого нагору потоку газу більшої частини  $\text{CO}_2$ , що доводить вміст  $\text{CO}_2$  у газі від 17,0% до 1,7%. Тонко регенований розчин поташу охолоджується в рекуператорі (на рисунках не показано) до  $70^\circ\text{C}$  і направляється у верхню секцію абсорберів поз. **101-ЕА/ЕВ**. (рисунок 5.5) для завершення операції очистки газу, доводячи концентрацію  $\text{CO}_2$  з 1,7% до 0,1% у перерахунку на сухий газ.

У нижніх кубах абсорберів збирається насичений (відпрацьований) розчин поташу (**Н.Р.П.**), який через клапани регуляторів рівня і через гідравлічні турбіни поз. **107-АНТ** і поз. **107-ВНТ**, які застосовуються для використання енергії зниження тиску розчину з 27,9 МПа (в абсорбері) до 0,562 МПа (в регенераторі), видається в регенератори поз. **102-ЕА/ЕВ** (рисунок 5.6). Гідравлічні турбіни встановлені на одних валах з насосами «напівбідного» розчину (**Н.Б.Р.П.**) поз. **167-АА/АВ** і компенсують частину енергії (близько 50%), необхідної для живлення їх електроприводів.

При надходженні (**Н.Р.П.**) розчину у верхню секцію регенераторів за рахунок зниження тиску відбувається миттєвий випар значної кількості  $\text{CO}_2$ . Надлишковий двооксид вуглецю вилучається з розчину, що стікає униз, зустрічною парогазовою сумішшю, одержуваної нагріванням розчину «Карсол» у газових кип'ятильниках поз. **105-СА/СВ** і парових кип'ятильниках поз. **111- СА/СВ** (рисунок 5.6).

Розчин у верхній частині регенератора стікає униз, проходячи через три шари керамічної насадки сідел «Інталокс». З кубів верхніх секцій регенераторів відбирається «напівбідний» розчин (**Н.Б.Р.П.**) і надходить на насоси поз. **107-JA/JB**. Розчин насосами прокачується через повітряні холодильники поз. **143-CA/CB**, охолоджується і надходить на зрошення нижніх секцій абсорберів поз. **101-EA/EB**. Витрати розчину на кожний абсорбер регулюються, рівень у кубах верхніх секцій регенераторів також регулюється.

З кубів верхніх секцій регенераторів частина розчину по переливних трубопроводах надходить у нижні секції регенераторів. Розчин проходить один шар керамічної насадки сідел «Інталокс» і стікає в нижні куби регенераторів, де встановлено по одній глухій (непровальній) тарілці. З глухої тарілки розчин надходить на підігрів у газові кип'ятильники поз. **105-CA/CB** і парові кип'ятильники поз. **111 CA/CB**.

У кип'ятильниках розчин підігрівається до 119 °С і повертається під глуху тарілку регенератора. Двооксид вуглецю і пари води рухаються знизу нагору, на шляху додатково видаляючи  $\text{CO}_2$  із розчину.

Потоки гарячого (**Б.Р.П.**) розчину з обох регенераторів з'єднуються і направляються в теплообмінник «бідного» розчину (на схемі не показано), де відбувається їх охолодження демінералізованою водою до 95°С. Після чого через регулятори витрати розчин насосами «бідного» розчину поз. **106-J/JA** подається на зрошення верхніх секцій абсорберів поз. **101-EA/EB** (рисунок 1), проходячи перед цим через повітряний холодильник поз. **108-С**, де охолоджується до 70°С.

Виділений із розчину пар і  $\text{CO}_2$  проходять нагору по регенератору, у той час як униз по регенератору проходить потік відправцьованого розчину. Подачею теплоти домагаються необхідного ступеня регенерації розчину. Для проведення процесу абсорбції вміст  $\text{CO}_2$  у «напівбідному» розчині повинен бути не більше 23,4 м<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$ /м<sup>3</sup> розчину, для «бідного» розчину - 14,2 м<sup>3</sup>

При очистці конвертованого газу від  $\text{CO}_2$  розчинами поташу з домішкою ДЕА для захисту від корозії використовують інгібітор корозії - п'ятиоксид ванадію. Розчин, який використовують для очищення від  $\text{CO}_2$ , складається з

25% карбонату калію, 1,9% діетаноламіну і 0,4 - 0,6% (мас.) п'ятиоксиду ванадію.

Схема потоків в абсорбері надана на рисунку 5.7.

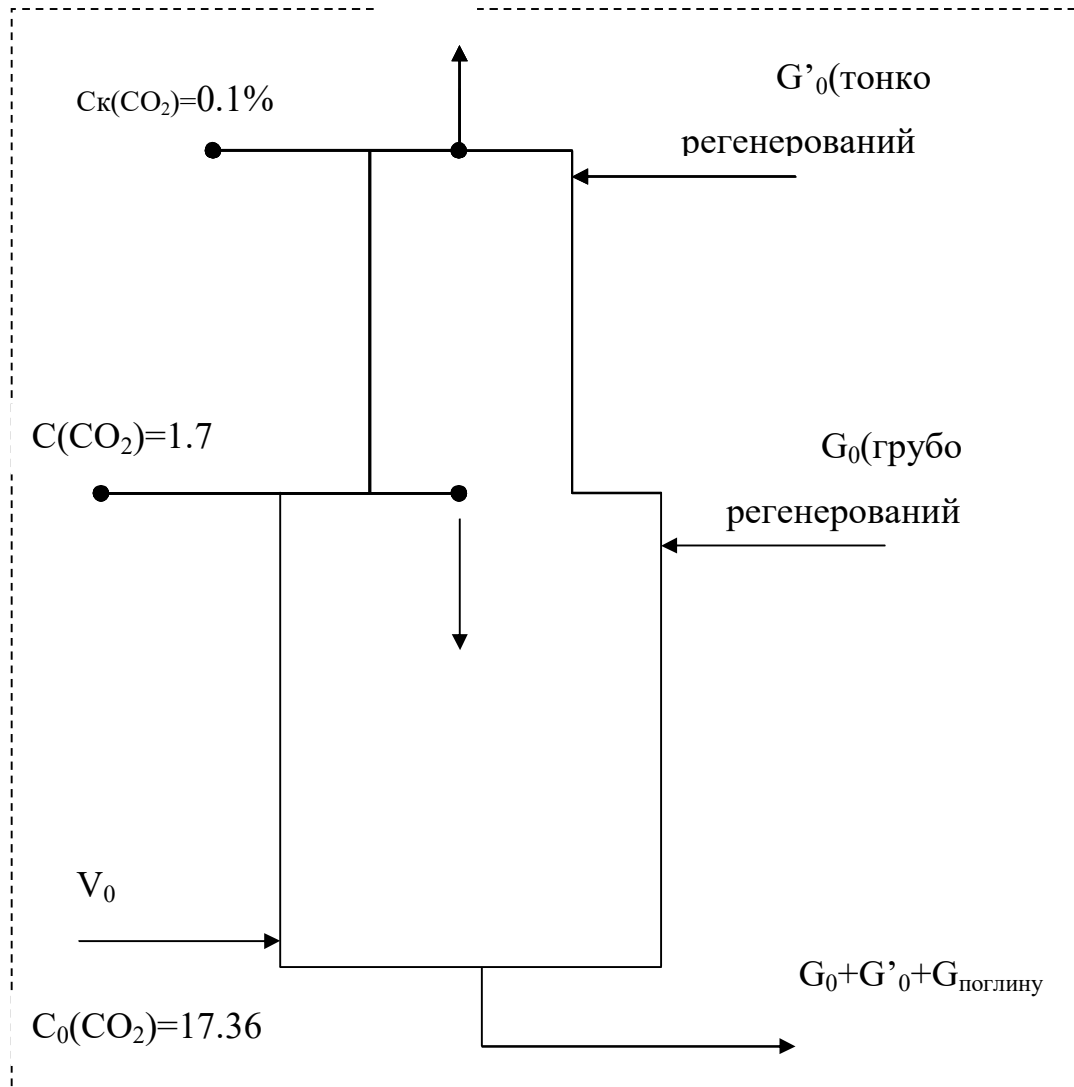


Рисунок 5.7 – Схема матеріальних потоків у насадковому абсорбері.

*Мета роботи: розрахунок в середовищі Excel матеріальних потоків і теплового балансу хемосорбційного процесу.*

### 5.3.2 МАТЕРІАЛЬНИЙ РОЗРАХУНОК

#### **Вихідні дані**

Продуктивність за аміаком, т/добу:  $R_0 = 1360$ .

Склад неочищеного конвертованого газу, % об. наведений в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Склад сухого неочищеного конвертованого газу

$C_0(\text{CO}_2)$	17,36	$C_0(\text{CO})$	0,5	$C_0(\text{H}_2)$	61,64
$C_0(\text{CH}_4)$	0,3	$C_0(\text{N}_2)$	19,95	$C_0(\text{Ar})$	0,25

Припускається незмінний вміст за об'ємом і масою водяної пари, тобто відсутність процесів конденсації або випарювання.

Вміст  $\text{CO}_2$  в очищеному конвертованому газі, % об., після:

- грубого очищення:  $C(\text{CO}_2) = 1,7$ ;
- тонкого очищення:  $C'(\text{CO}_2) = 0,1$ .

Тиск процесу:  $P = 27,9$  атм.

Масова частка  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в розчині, %:  $w(\text{K}_2\text{CO}_3) = 25$ .

Ступінь карбонізації розчину  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , кмоль/кмоль:

- тонке очищення: вхід:  $X_1 = 0,288$ ; вихід:  $X_2 = 0,472$ ;
- грубе очищення: вхід:  $X_1 = 0,472$ ; вихід:  $X_2 = 0,908$ .

Температура розчину, К, на вході:

- тонкого очищення:  $T'_0 = 343$ ;
- грубого очищення:  $T''_0 = 378$ .

Густина розчину,  $\text{кг/м}^3$ :  $\rho(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1225$ .

Розчинність малорозчинних компонентів газової суміші за нормальних умов,  $\text{м}^3\text{газу/м}^3\text{розчину}$ , наведена в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 - Розчинність компонентів за нормальних умов

$R(\text{CO})$	0,0165	$R(\text{H}_2)$	0,0153	$R(\text{CH}_4)$	0,02369
$R(\text{N}_2)$	0,011	$R(\text{Ar})$	0,0252		

### *Алгоритм розрахунку*

#### *Попередні розрахунки*

Молярну концентрацію  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в водному розчині,  $\text{кмоль/м}^3$ , розрахувати наступним чином:

$$C(K_2CO_3) = \frac{\rho(K_2CO_3) \cdot \omega(K_2CO_3)}{100 \cdot M(K_2CO_3)},$$

де  $M(K_2CO_3)$  – молярна маса  $K_2CO_3$ , кг/кмоль. ( $M = 138$ )

$$C(K_2CO_3) = 2,2192.$$

Густини газів за нормальних умов, кг/м<sup>3</sup>:

$$\rho_i = \frac{M_i}{V_m},$$

де  $M_i$  – молярна маса газу, кг/кмоль;

$V_m$  – молярний об'єм газу, м<sup>3</sup>/кмоль.

Таблиця 5.6 – Результати розрахунку густини газів за нормальних умов

$\rho(CO_2)$		$\rho(CO)$		$\rho(H_2)$	
$\rho(CH_4)$		$\rho(N_2)$		$\rho(Ar)$	

Витрата азоту, необхідного для забезпечення заданої продуктивності за аміаком, м<sup>3</sup>/добу:

$$R = \frac{R_0 \cdot 1000 \cdot M(N_2) \cdot K}{2 \cdot M(NH_3) \cdot \rho(N_2)},$$

де  $K$  – коефіцієнт, що враховує технологічні втрати газу,  $K=1,1$ .

$$R = 985600.$$

Витрата вихідного газу, м<sup>3</sup>/год:

$$V_0 = \frac{R \cdot 100}{C_0(N_2) \cdot 24};$$

$$V_0 = 205847,9532.$$

### Розрахунок грубого очищення

На грубе очищення подається гарячий грубо регенерований розчин в суміші з розчином після тонкого очищення. В першому наближенні (часний випадок) приймаємо, що обидва потоки мають *однаковий ступінь карбонізації* і витрата загального потоку дорівнює:

$$G_0(\text{розчину}) = G_0 + G'_0 + G'_{\text{погл.газів}},$$

де  $G'_{\text{погл.газів}}$  – кількість поглинутих газів на стадії *тонкого* очищення.

Витрати компонентів газової суміші  $V_{0i}$ , м<sup>3</sup>/год та їх масові витрати  $G_{0i}$ , кг/год, на грубе очищення знаходять за формулами,:

$$V_{0i} = \frac{V_0 \cdot C_{0i}}{100},$$

$$G_{0i} = V_{0i} \cdot \rho_i.$$

Масова витрата вихідного газу, кг/год, становитиме:

$$G_{0g} = \sum G_{0i};$$

$$G_{0g} = 135503,0911.$$

Масові частки газів, % мас., до очищення знаходять за формулою:

$$\omega_{0i} = \frac{G_{0i} \cdot 100}{G_{0g}}.$$

Таблиця 5.7 – Об'ємні та масові витрати газів на очищення

Компонент	$V_{0i}$	$C_{0i}$	$G_{0i}$	$w_{0i}$
CO <sub>2</sub>				
CO				
H <sub>2</sub>				
CH <sub>4</sub>				
N <sub>2</sub>				
Ar				
Всього	$V_0$		$G_{0g}$	

Витрату очищеного газу  $V$  зі стадії грубого очищення, м<sup>3</sup>/год, попередньо знайти за формулою, що не враховує поглинання малорозчинних компонентів газової суміші:

$$V = \frac{V_0 \cdot (100 - C_0(CO_2))}{100 - C(CO_2)};$$

Об'ємна витрата груборегенованого розчину K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> становить, м<sup>3</sup>/год:



$$V_0(\text{зрегрозчину}) = \frac{V_0 - V}{22,4 \cdot C(K_2CO_3) \cdot (X_2 - X_1)} ;$$

$$V_0(\text{зрегрозчину}) = 1527,9841 .$$

Масова витрата грубо регенованого розчину  $K_2CO_3$ , кг/год:

$$G_0(\text{зрегрозчину}) = V_0(\text{розчину}) \cdot \rho(K_2CO_3) ;$$

$$G_0(\text{зрегрозчину}) = 1871780,514 .$$

Молярна витрата розчину грубо регенованого  $K_2CO_3$ , кмоль/год

$$N_0(\text{розчину}) = \frac{G_0(\text{зрегрозчину}) \cdot \omega(K_2CO_3)}{M(K_2CO_3) \cdot 100} ;$$

$$N_0(\text{зрегрозчину}) = 3390,9067 .$$

Враховуючи те, що на грубе очищення подається «напівбідний» (грубо регенований) розчин  $K_2CO_3$ , що містить вже деяку кількість  $CO_2$  та інших газів, знайти витрати речовин з розчином  $K_2CO_3$  до абсорбції, кг/год:

$$G_0^p(K_2CO_3) = \frac{G_0(\text{зрегрозчину}) \cdot \omega(K_2CO_3)}{100} ;$$

$$G_0^p(K_2CO_3) = 467945,1284 ;$$

$$G_0^p(CO_2) = X_1 \cdot N_0(\text{зрегрозчину}) \cdot M(CO_2) ;$$

$$G_0^p(CO_2) = 70422,3509 ;$$

$$G_0^p(H_2O) = G_0(\text{зрегрозчину}) - G_0^p(K_2CO_3) - G_0^p(CO_2) ;$$

$$G_0^p(H_2O) = 1333413,034 .$$

Об'ємна витрата води, м<sup>3</sup>/год:

$$V_0^p(H_2O) = \frac{G_0^p(H_2O)}{\rho(H_2O)} ;$$

$$V_0^p(H_2O) = 1333,4130 .$$

Масові концентрації компонентів в розчині  $K_2CO_3$  до абсорбції, % мас, знайти за формулою:

$$\omega_{0_i}^p = \frac{G_{0_i}^p \cdot 100}{G_0(\text{зрегрозчину})} .$$

$$\omega_0^p(K_2CO_3) = 25 ; \omega_0^p(CO_2) = 3,76 ; \omega_0^p(H_2O) = 71,24 .$$

Витрати CO<sub>2</sub> після очищення, м<sup>3</sup>/год:

$$V(CO_2) = \frac{V \cdot C(CO_2)}{100} ;$$

$$V(CO_2) = 2936,4270 .$$

Розрахувати масову витрату CO<sub>2</sub> після очищення. кг/год:

$$G(CO_2) = 5767,9817 .$$

Кількість поглиненого CO<sub>2</sub>, м<sup>3</sup>/год:

$$V^{нозл}(CO_2) = V_0(CO_2) - V(CO_2) ;$$

$$V^{нозл}(CO_2) = 32798,7776 .$$

Результати розрахунків представити в таблиці 5.8.

Кількість інших поглинених газів шукати за рівнянням:

$$V_i^{нозл} = R_i \cdot V_0^p(H_2O) \cdot \frac{273}{T_0''} \cdot P \cdot \frac{C_{0i}}{100} ,$$

де  $R_i$  – розчинність у розчині і-того компонента за нормальних умов, м<sup>3</sup> газу/ м<sup>3</sup> розчину;  $P$  – загальний тиск, атм.

Масові витрати поглинених газів, кг/год, становлять:

$$G_i^{нозл} = V_i^{нозл} \cdot \rho_i .$$

Витрати газів після очищення, м<sup>3</sup>/год, знайти як різницю між витратою газу на очищення та кількістю поглиненого газу:

$$V_i = V_{0i} - V_i^{нозл} ;$$

Масові витрати газів після очищення, кг/год, становлять:

$$G_i = V_i \cdot \rho_i .$$

Загальну витрату конвертованого газу після грубого очищення знайти, як суму витрат компонентів:

$$V = \sum V_i = 172731,0018 ;$$

$$G = \sum G_i = 70973,4359 .$$

Кількість поглинених газів, кг/год:

$$G_{\text{пол}} = \sum G_i^{\text{пол}} = 64529,6552$$

Частки компонентів (масові та об'ємні %) в очищеному газі:

$$\omega_i = \frac{G_i \cdot 100}{G}; \quad C_i = \frac{V_i \cdot 100}{V}$$

Таблиця 5.8 – Кількість поглинутих газів та витрати газів після стадії грубого очищення

	$V^{\text{пол}}_i$ , м <sup>3</sup> /год	$G^{\text{пол}}_i$ , кг/год	$V_i$ , м <sup>3</sup> /год	$C_i$ , %об.	$G_i$ , кг/год	$w_i$ , %мас.
CO <sub>2</sub>						
CO						
H <sub>2</sub>						
CH <sub>4</sub>						
N <sub>2</sub>						
Ar						
Всього	$V^{\text{пол}}$	$G^{\text{пол}}$				

Далі порівняти останнє значення витрати очищеного газу  $V$  зі стадії грубого очищення, м<sup>3</sup>/год, з попередньо знайденим за рівнянням

$$V = \frac{V_0 \cdot (100 - C_0(\text{CO}_2))}{100 - C(\text{CO}_2)}$$

Якщо їх різниця лежить в межах дозволеної похибки 0,1%, перейти до наступних розрахунків, в протилежному випадку розрахунки повторити, підставляючи в розрахунки останнє значення  $V$  (в середовищі Excel це легко робиться ітераційним методом).

*Організація ітерації: меню «сервис», «параметры», «вычисления», відмітка у полі «итерация», «ОК». Далі: а) виділити комірку, у якій введено перше наближення  $V$  знайдене за вищенаведеним рівнянням; б) за допомогою клавіатури ввести «=»; в) виділити комірку, у якій розраховано останнє значення*

$V$ ; д) натиснути „Enter”; з) перерахунок проведено і нове значення  $V$  є дійсним.

Витрату розчину  $K_2CO_3$  на виході з абсорбера, кг/год, знайти як суму початкової витрати розчину та кількості поглинених газів:

$$G_0(\text{розчину}) = G_0(\text{зпрегррозчину}) + G^{\text{погл}}; \quad G_0(\text{розчину}) = 1936310,169.$$

Масові частки води та поташу в розчині  $K_2CO_3$  після абсорбції, % мас, знайти за формулою:

$$\omega^p_i = \frac{G^p_{0i} \cdot 100}{G_0(\text{розчину})};$$

$$\omega^p(K_2CO_3) = 24,17; \quad \omega^p(H_2O) = 68,86.$$

Таблиця 5.9 – Матеріальний баланс газу на стадії грубого очищення

Прихід газу				
компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
CO <sub>2</sub>	G <sub>0</sub> (CO <sub>2</sub> )	ω <sub>0</sub> (CO <sub>2</sub> )	V <sub>0</sub> (CO <sub>2</sub> )	C <sub>0</sub> (CO <sub>2</sub> )
CO	G <sub>0</sub> (CO)	ω <sub>0</sub> (CO)	V <sub>0</sub> (CO)	C <sub>0</sub> (CO)
H <sub>2</sub>	G <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> )	ω <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> )	V <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> )	C <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> )
CH <sub>4</sub>	G <sub>0</sub> (CH <sub>4</sub> )	ω <sub>0</sub> (CH <sub>4</sub> )	V <sub>0</sub> (CH <sub>4</sub> )	C <sub>0</sub> (CH <sub>4</sub> )
N <sub>2</sub>	G <sub>0</sub> (N <sub>2</sub> )	ω <sub>0</sub> (N <sub>2</sub> )	V <sub>0</sub> (N <sub>2</sub> )	C <sub>0</sub> (N <sub>2</sub> )
Ar	G <sub>0</sub> (Ar)	ω <sub>0</sub> (Ar)	V <sub>0</sub> (Ar)	C <sub>0</sub> (Ar)
Всього	G <sub>0</sub>	100	V <sub>0</sub>	100
Витрата газу				
компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
CO <sub>2</sub>	G(CO <sub>2</sub> )	ω(CO <sub>2</sub> )	V(CO <sub>2</sub> )	C(CO <sub>2</sub> )
CO	G(CO)	ω(CO)	V(CO)	C(CO)
H <sub>2</sub>	G(H <sub>2</sub> )	ω(H <sub>2</sub> )	V(H <sub>2</sub> )	C(H <sub>2</sub> )
CH <sub>4</sub>	G(CH <sub>4</sub> )	ω(CH <sub>4</sub> )	V(CH <sub>4</sub> )	C(CH <sub>4</sub> )
N <sub>2</sub>	G(N <sub>2</sub> )	ω(N <sub>2</sub> )	V(N <sub>2</sub> )	C(N <sub>2</sub> )
Ar	G(Ar)	ω(Ar)	V(Ar)	C(Ar)
Всього	G	100	V	100

Таблиця 5.10 – Контрольний розрахунок матеріального балансу газу

Прихід газу				
компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
CO <sub>2</sub>	70194,1	51,80	35735,2	17,36
CO	1286,5	0,94	1029,24	0,5
H <sub>2</sub>	11328,9	8,36	126884,7	61,64
CH <sub>4</sub>	441,10	0,32	617,54	0,3
N <sub>2</sub>	51333,3	37,8	41066,67	19,95
Ar	918,96	0,67	514,61	0,25
Всього	135503	100	205848	100
Витрата газу				
компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
CO <sub>2</sub>	5767,9	8,12	2936,42	1,7
CO	1283,7	1,80	1027,02	0,59
H <sub>2</sub>	11306,36	15,93	126631,3	73,31
CH <sub>4</sub>	439,73	0,61	615,63	0,35
N <sub>2</sub>	51259,63	72,22	41007,7	23,74
Ar	915,94	1,29	512,92	0,29
Всього	70973,44	100	172731	100

Масові частки поглинених газів, % мас., знайти наступним чином:

$$\omega^p_{CO_2} = \frac{(G_{CO_2}^p + G_{CO_2}^{нозл}) \cdot 100}{G_0(\text{розчину})} ; \quad \omega^p_i = \frac{G_i^{нозл} \cdot 100}{G_0(\text{розчину})}$$

$$\omega^p(CO_2) = 6,94 ; \quad \omega^p(CO) = 0,00014 ; \quad \omega^p(H_2) = ; \quad \omega^p(CH_4) = ; \quad \omega^p(N_2) = ; \quad \omega^p(Ar) = .$$

Результати розрахунків представлені у вигляді таблиць 5.9 і 5.11 матеріального балансу за газом та за розчином K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Таблиця 5.11 – Матбаланс за розчином  $K_2CO_3$  на стадії грубого очищення

компонент	Прихід $K_2CO_3$		Витрата $K_2CO_3$	
	кг/год	% мас.	кг/год	% мас.
$K_2CO_3$	$G_0^P(K_2CO_3)$	$\omega_0^P(K_2CO_3)$	$G_0^P(K_2CO_3)$	$\omega^P(K_2CO_3)$
$H_2O$	$G_0^P(H_2O)$	$\omega_0^P(H_2O)$	$G_0^P(H_2O)$	$\omega^P(H_2O)$
$CO_2$	$G_0^P(CO_2)$	$\omega_0^P(CO_2)$	$G_0^P(CO_2) + G^{погл}(CO_2)$	$\omega^P(CO_2)$
$CO$	$G^{погл}(CO)$	$\omega_0^P(CO)$	$G^{погл}(CO)$	$\omega^P(CO)$
$H_2$	$G^{погл}(H_2)$	$\omega_0^P(H_2)$	$G^{погл}(H_2)$	$\omega^P(H_2)$
$CH_4$	$G^{погл}(CH_4)$	$\omega_0^P(CH_4)$	$G^{погл}(CH_4)$	$\omega^P(CH_4)$
$N_2$	$G^{погл}(N_2)$	$\omega_0^P(N_2)$	$G^{погл}(N_2)$	$\omega^P(N_2)$
$Ar$	$G^{погл}(Ar)$	$\omega_0^P(Ar)$	$G^{погл}(Ar)$	$\omega^P(Ar)$
Всього	$G_0(\text{грге}розчину)$	100	$G_0(\text{розчину})$	100

Таблиця 5.12 - Контрольний розрахунок матеріального балансу за розчином  $K_2CO_3$  на стадії грубого очищення

компонент	Прихід $K_2CO_3$		Витрата $K_2CO_3$	
	кг/год	% мас.	кг/год	% мас.
$K_2CO_3$	467945,13	25,00	467945,13	24,92
$H_2O$	1333413,03	71,24	1333413,03	71,01
$CO_2$	70422,35	3,76	76190,33	4,06
$CO$	2,77	0,0001	2,22	0,0001
$H_2$	22,62	0,001	253,39	0,01
$CH_4$	1,36	0,0001	1,91	0,0001
$N_2$	73,70	0,004	58,96	0,003
$Ar$	3,02	0,0002	1,69	0,0001
Всього	1871884	100	1877866,7	100

*Увага! Вище розраховано витрати грубо регенованого розчину, що складається з власно грубо регенованого розчину і потоку розчину після тонкого очищення, що має ту ж саму ступінь карбонізації. Таким чином витрата грубо регенованого розчину з відділення регенерації на грубе очищення складає:*

$$G_0 = G_0(\text{з рег розчину}) - G'(\text{розчину}),$$

де  $G'(\text{розчину})$  – витрата розчину зі стадії тонкого очищення – розраховується далі.

Зрозуміло, що концентраційні параметри цього розчину відповідають розрахованим в таблиці 5.12, стаття прихід.

Це зауваження необхідно врахувати при розрахунку потоків процесу регенерації.

Враховуючи дані таблиці 5.11, скласти наступну таблицю.

Таблиця 5.13 – Матеріальний баланс витрати регенованого розчину  $K_2CO_3$  на стадії грубого очищення

компонент	Прихід $K_2CO_3$	
	кг/год	% мас.
$K_2CO_3$	$G_0^P(K_2CO_3) - G'_0(K_2CO_3)$	$\omega_0^P(K_2CO_3)$
$H_2O$	$G_0^P(H_2O)$	$\omega_0^P(H_2O)$
$CO_2$	$G_0^P(CO_2)$	$\omega_0^P(CO_2)$
CO	$G^{\text{погл}}(CO)$	$\omega_0^P(CO)$
$H_2$	$G^{\text{погл}}(H_2)$	$\omega_0^P(H_2)$
$CH_4$	$G^{\text{погл}}(CH_4)$	$\omega_0^P(CH_4)$
$N_2$	$G^{\text{погл}}(N_2)$	$\omega_0^P(N_2)$
Ar	$G^{\text{погл}}(Ar)$	$\omega_0^P(Ar)$
Всього	$G_0$	100

### Розрахунок тонкого очищення

Розрахунок тонкого очищення конвертованого газу аналогічний попередньому розрахунку.

Витрати газів на тонке очищення дорівнюють витратам газу після грубого очищення.

Витрату очищеного газу,  $m^3/\text{год}$ , попередньо знайти наступним чином:

$$V' = \frac{V \cdot (100 - C(CO_2))}{100 - C'(CO_2)}$$

Витрата тонко регенерованого розчину  $K_2CO_3$  становить:

$$V'_0 = \frac{V - V'}{22,4 \cdot C(K_2CO_3) \cdot (X'_2 - X'_1)}$$

$$V'_0 = 302,4558 \text{ м}^3/\text{ГОД};$$

$$G'_0 = V'_0 \cdot \rho(K_2CO_3)$$

$$G'_0 = 370508,3693 \text{ кг/ГОД};$$

$$N'_0 = \frac{G'_0 \cdot \omega(K_2CO_3)}{M(K_2CO_3) \cdot 100}$$

$$N'_0 = 671,2108 \text{ кмоль/ГОД}.$$

Витрати речовин з розчином  $K_2CO_3$  до абсорбції, кг/год, знайти за формулами:

$$G'^p_0(K_2CO_3) = \frac{G'_0 \cdot \omega(K_2CO_3)}{100};$$

$$G'^p_0(K_2CO_3) = 92627,0323 \text{ кг/ГОД}.$$

$$G'^p_0(CO_2) = X'_1 \cdot N'_0 \cdot M(CO_2);$$

$$G'^p_0(CO_2) = 8505,5834 \text{ кг/ГОД}.$$

$$G'^p_0(H_2O) = G'_0 - G'^\delta_0(K_2CO_3) - G'^\delta_0(CO_2);$$

$$G'^p_0(H_2O) = 269375,6935 \text{ кг/ГОД};$$

$$V'^p_0(H_2O) = 269,3757 \text{ м}^3/\text{ГОД}.$$

Масові частки компонентів в розчині  $K_2CO_3$  до абсорбції, % мас. :

$$\omega'^p_0(K_2CO_3) = \frac{G'^p_0(K_2CO_3) \cdot 100}{G'_0} = 25; \quad \omega'^p_0(CO_2) = \frac{G'^p_0(CO_2) \cdot 100}{G'_0} = 2,3;$$

$$\omega'^p_0(H_2O) = \frac{G'^p_0(H_2O) \cdot 100}{G'_0} = 72,7.$$

Витрати  $CO_2$  після очищення складають за рівняннями, м<sup>3</sup>/год:

$$V'(CO_2) = \frac{V' \cdot C'(CO_2)}{100}$$

$$V'(CO_2) = 169,964;$$



Розрахувати масову витрату CO<sub>2</sub> після очищення. кг/год:

$$G'(CO_2) = 333,8589$$

Кількість поглиненого CO<sub>2</sub>, м<sup>3</sup>/год:

$$V'^{погл}(CO_2) = V(CO_2) - V'(CO_2);$$

$$V'^{погл}(CO_2) = 2766,4625 ;$$

$$G'^{погл}(CO_2) = 5434,1227 \text{ кг/год.}$$

Результати розрахунків представити у вигляді таблиці 5.14.

Кількість поглинених газів (об'ємні та масові витрати) знайти за наступним рівнянням, *але за температури T'<sub>0</sub>*:

$$V_i'^{погл} = R_i \cdot V_0'^p(H_2O) \cdot \frac{273}{T_0'} \cdot P \cdot \frac{C_i}{100}$$

$$V'^{погл}(CO) = ; V'^{погл}(H_2) = ; V'^{погл}(CH_4) = ; V'^{погл}(N_2) = ; V'^{погл}(Ar) = ;$$

$$G'^{погл}(CO) = ; G'^{погл}(H_2) = ; G'^{погл}(CH_4) = ; G'^{погл}(N_2) = ; G'^{погл}(Ar) = .$$

Кількість поглинених газів, кг/год, розрахувати як суму витрат:

$$G'^{погл} = 5461,5338$$

Витрати газів після очищення, м<sup>3</sup>/год, знайти як різницю між витратою газу на очищення та кількістю поглиненого газу:

$$V_i' = V_i - V_i'^{погл};$$

$$V'(CO) = ; V'(H_2) = ; V'(CH_4) = ; V'(N_2) = ; V'(Ar) = .$$

Масові витрати цих газів розрахувати через їх густину при нормальних умовах, кг/год:

$$G'(CO) = ; G'(H_2) = ; G'(CH_4) = ; G'(N_2) = ; G'(Ar) = .$$

Загальна витрата конвертованого газу після тонкого очищення:

$$V' = 169880,2829 \text{ м}^3/\text{год}; G' = 65511,9021 \text{ кг/год.}$$

Частки компонентів в очищеному газі, становитимуть:

$$\omega'(CO_2) = \% \text{ мас.}; \omega'(CO) = ; \omega'(H_2) = ; \omega'(CH_4) = ; \omega'(N_2) = ; \omega'(Ar) = ;$$

$$C'(CO_2) = \% \text{ об.}; C'(CO) = ; C'(H_2) = ; C'(CH_4) = ; C'(N_2) = ; C'(Ar) = .$$

Таблиця 5.14 - Кількість поглинених газів та витрати газів після стадії тонкого очищення

	$V^{пoгл},$ м <sup>3</sup> /год	$G^{пoгл},$ кг/год	$V'_i,$ м <sup>3</sup> /год	$C'_i, \text{‰об.}$	$G'_{i,},$ кг/год	$w'_i,$ % мас.
CO <sub>2</sub>						
CO						
H <sub>2</sub>						
CH <sub>4</sub>						
N <sub>2</sub>						
Ar						
Всього						

Далі порівнюються знайдене значення  $V'$  з попередньо розрахованим. Допустимий розбаланс 0,1%, інакше організується розрахунок ітераційним методом.

Витрату розчину K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на виході з верхньої частини абсорберу, кг/год, знайти як суму початкової витрати розчину та кількості поглинених газів:

$$G'(\text{розчину}) = G'_0 + G'_{\text{погл}}; \quad G'(\text{розчину}) = 375969,903.$$

Розрахувати масові частки компонентів в розчині K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> після абсорбції, % мас.,:

$$\omega^p_i = \frac{G^p_{0_i} \cdot 100}{G(\text{розчину})}$$

$$\omega'^p(K_2CO_3) = ; \quad \omega'^p(H_2O) = ;$$

$$\omega'^p_{CO_2} = \frac{(G^p_{0_{CO_2}} + G^{погл}_{CO_2}) \cdot 100}{G(\text{розчину})};$$

$$\omega^p_i = \frac{G^{погл}_i \cdot 100}{G(\text{розчину})};$$

$$\omega'^p(CO) = ; \quad \omega'^p(H_2) = ; \quad \omega'^p(CH_4) = ; \quad \omega'^p(N_2) = ; \quad \omega'^p(Ar) = .$$

Зведений матеріальний баланс очищення представити у таблиці 5.15.

Таблиця 5.15 – Матеріальний баланс газу на стадії тонкого очищення

Прихід газу				
компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
CO <sub>2</sub>	G(CO <sub>2</sub> )	ω(CO <sub>2</sub> )	V(CO <sub>2</sub> )	C(CO <sub>2</sub> )
CO	G(CO)	ω(CO)	V(CO)	C(CO)
H <sub>2</sub>	G(H <sub>2</sub> )	ω(H <sub>2</sub> )	V(H <sub>2</sub> )	C(H <sub>2</sub> )
CH <sub>4</sub>	G(CH <sub>4</sub> )	ω(CH <sub>4</sub> )	V(CH <sub>4</sub> )	C(CH <sub>4</sub> )
N <sub>2</sub>	G(N <sub>2</sub> )	ω(N <sub>2</sub> )	V(N <sub>2</sub> )	C(N <sub>2</sub> )
Ar	G(Ar)	ω(Ar)	V(Ar)	C(Ar)
Всього	G	100	V	100
Витрата газу				
компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
CO <sub>2</sub>	G'(CO <sub>2</sub> )	ω'(CO <sub>2</sub> )	V'(CO <sub>2</sub> )	C'(CO <sub>2</sub> )
CO	G'(CO)	ω'(CO)	V'(CO)	C'(CO)
H <sub>2</sub>	G'(H <sub>2</sub> )	ω'(H <sub>2</sub> )	V'(H <sub>2</sub> )	C'(H <sub>2</sub> )
CH <sub>4</sub>	G'(CH <sub>4</sub> )	ω'(CH <sub>4</sub> )	V'(CH <sub>4</sub> )	C'(CH <sub>4</sub> )
N <sub>2</sub>	G'(N <sub>2</sub> )	ω'(N <sub>2</sub> )	V'(N <sub>2</sub> )	C'(N <sub>2</sub> )
Ar	G'(Ar)	ω'(Ar)	V'(Ar)	C'(Ar)
Всього	G'	100	V'	100

Таблиця 5.16 – Контрольний розрахунок матеріального балансу газу на стадії тонкого очищення

Прихід газу				
компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
CO <sub>2</sub>	5767,98	8,13	2936,43	1,70
CO	1283,78	1,81	1027,02	0,59
H <sub>2</sub>	11306,36	15,93	126631,29	73,31
CH <sub>4</sub>	439,74	0,62	615,63	0,36
N <sub>2</sub>	51259,63	72,22	41007,70	23,74
Ar	915,94	1,29	512,93	0,30
Всього	70973,44	100	172731	100
Витрата газу				

компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
CO <sub>2</sub>	333,69	0,51	169,88	0,10
CO	1283,02	1,96	1026,42	0,60
H <sub>2</sub>	11300,19	17,25	126562,08	74,50
CH <sub>4</sub>	439,37	0,67	615,11	0,36
N <sub>2</sub>	51239,49	78,22	40991,59	24,13
Ar	915,12	1,40	512,47	0,30
Всього	65510,87	100	169877,5	100

Таблиця 5.17 – Матеріальний баланс розчину K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на стадії тонкого очищення

Прихід K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
компонент	кг/год	% мас.
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	G' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	ω' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
H <sub>2</sub> O	G' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (H <sub>2</sub> O)	ω' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (H <sub>2</sub> O)
CO <sub>2</sub>	G' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (CO <sub>2</sub> )	ω' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (CO <sub>2</sub> )
Всього	G' <sub>0</sub>	100,00
Витрата K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
компонент	кг/год	% мас.
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	G' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	ω <sup>P</sup> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
H <sub>2</sub> O	G' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (H <sub>2</sub> O)	ω <sup>P</sup> (H <sub>2</sub> O)
CO <sub>2</sub>	G' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (CO <sub>2</sub> ) + G <sup>ПОГЛ</sup> (CO <sub>2</sub> )	ω <sup>P</sup> (CO <sub>2</sub> )
CO	G <sup>ПОГЛ</sup> (CO)	ω <sup>P</sup> (CO)
H <sub>2</sub>	G <sup>ПОГЛ</sup> (H <sub>2</sub> )	ω <sup>P</sup> (H <sub>2</sub> )
CH <sub>4</sub>	G <sup>ПОГЛ</sup> (CH <sub>4</sub> )	ω <sup>P</sup> (CH <sub>4</sub> )
N <sub>2</sub>	G <sup>ПОГЛ</sup> (N <sub>2</sub> )	ω <sup>P</sup> (N <sub>2</sub> )
Ar	G <sup>ПОГЛ</sup> (Ar)	ω <sup>P</sup> (Ar)
Всього	G'(розчину)	100

Таблиця 5.18 – Зведений матеріальний баланс очищення газу

Прихід				
Компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
1	2	3	4	5
Неочищ. конверт. газ, в т.ч.:	G <sub>0</sub>		V <sub>0</sub>	
CO <sub>2</sub>	G <sub>0</sub> (CO <sub>2</sub> )		V <sub>0</sub> (CO <sub>2</sub> )	
CO	G <sub>0</sub> (CO)		V <sub>0</sub> (CO)	
H <sub>2</sub>	G <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> )		V <sub>0</sub> (H <sub>2</sub> )	
CH <sub>4</sub>	G <sub>0</sub> (CH <sub>4</sub> )		V <sub>0</sub> (CH <sub>4</sub> )	
N <sub>2</sub>	G <sub>0</sub> (N <sub>2</sub> )		V <sub>0</sub> (N <sub>2</sub> )	
Ar	G <sub>0</sub> (Ar)		V <sub>0</sub> (Ar)	
Бідний розчин K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , в т.ч.:	G' <sub>0</sub> (розчину)		-	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	G' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )		-	-
H <sub>2</sub> O	G' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (H <sub>2</sub> O)		-	-
CO <sub>2</sub>	G' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (CO <sub>2</sub> )		-	-
Напівбідний розчин K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , в т.ч.:	G <sub>0</sub> (розчину)		-	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	G <sub>0</sub> <sup>P</sup> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )		-	-
H <sub>2</sub> O	G <sub>0</sub> <sup>P</sup> (H <sub>2</sub> O)		-	-
CO <sub>2</sub>	G <sub>0</sub> <sup>P</sup> (CO <sub>2</sub> )		-	-
Всього	Σ потоків	Σ	Σ	Σ
Витрата				
Компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
Очищ. конверт. газ, в т.ч.:	G'		V'	
CO <sub>2</sub>	G'(CO <sub>2</sub> )		V'(CO <sub>2</sub> )	
CO	G'(CO)		V'(CO)	
H <sub>2</sub>	G'(H <sub>2</sub> )		V'(H <sub>2</sub> )	
CH <sub>4</sub>	G'(CH <sub>4</sub> )		V'(CH <sub>4</sub> )	
N <sub>2</sub>	G'(N <sub>2</sub> )		V'(N <sub>2</sub> )	
Ar	G'(Ar)		V'(Ar)	
Насичений розчин K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , в т.ч.:	Σ		-	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	G <sub>0</sub> <sup>P</sup> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) + G' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )		-	-
H <sub>2</sub> O	G <sub>0</sub> <sup>P</sup> (H <sub>2</sub> O) + G' <sub>0</sub> <sup>P</sup> (H <sub>2</sub> O)		-	-

CO <sub>2</sub>	$G_0^P(\text{CO}_2) + G^{\text{погл}}(\text{CO}_2) + G_0^{\text{п}}(\text{CO}_2) + G^{\text{погл}}(\text{CO}_2)$		-	-
CO	$G^{\text{погл}}(\text{CO}) + G^{\text{погл}}(\text{CO})$		-	-
H <sub>2</sub>	$G^{\text{погл}}(\text{H}_2) + G^{\text{погл}}(\text{H}_2)$		-	-
1	2	3	4	5
CH <sub>4</sub>	$G^{\text{погл}}(\text{CH}_4) + G^{\text{погл}}(\text{CH}_4)$		-	-
N <sub>2</sub>	$G^{\text{погл}}(\text{N}_2) + G^{\text{погл}}(\text{N}_2)$		-	-
Ar	$G^{\text{погл}}(\text{Ar}) + G^{\text{погл}}(\text{Ar})$		-	-
Всього	Σ потоків	Σ	Σ	Σ

Таблиця 5.19 – Контрольний розрахунок зведеного матеріального балансу очищення газу

Прихід				
Компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
Неочищ. конверт. газ, в т.ч.:	135503,09	5,66	205847,95	100
CO <sub>2</sub>	70194,15	51,80	35735,20	17,36
CO	1286,55	0,95	1029,24	0,5
H <sub>2</sub>	11328,99	8,36	126884,68	61,64
CH <sub>4</sub>	441,10	0,33	617,54	0,3
N <sub>2</sub>	51333,33	37,88	41066,67	19,95
Ar	918,96	0,68	514,62	0,25
Бідний розчин K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , в т.ч.:	382159,20	15,95	-	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	95539,80	25,00	-	-
H <sub>2</sub> O	277846,35	72,70	-	-
CO <sub>2</sub>	8773,05	2,30	-	-
Напівбідний розчин K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , в т.ч.:	1877651,98	78,39	-	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	467945,13	24,92	-	-
H <sub>2</sub> O	1333413,03	71,01	-	-
CO <sub>2</sub>	70422,35	3,75	-	-

Всього	2395314,27	100	205847,95	100
Витрата				
Компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
Очищ. конверт. газ, в т.ч.:	65510,87	2,81	169877,55	100,00
CO <sub>2</sub>	333,69	0,51	169,88	0,10
CO	1283,02	1,96	1026,42	0,60
H <sub>2</sub>	11300,19	17,25	126562,08	74,50
CH <sub>4</sub>	439,37	0,67	615,11	0,36
N <sub>2</sub>	51239,49	78,22	40991,59	24,13
Ar	915,12	1,40	512,47	0,30
Насичений розчин K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , в т.ч.:	2265470,85	97,19	-	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	563484,93	24,87	-	-
H <sub>2</sub> O	1611259,39	71,12	-	-
CO <sub>2</sub>	90397,67	3,99	-	-
CO	2,97	0,0001	-	-
H <sub>2</sub>	259,57	0,01	-	-
CH <sub>4</sub>	2,62	0,0001	-	-
N <sub>2</sub>	60,21	0,0027	-	-
Ar	3,48	0,0002	-	-
Всього	2330981,7	100	339755,09	100

### 5.3.3 ТЕПЛОВИЙ БАЛАНС

#### *ВИХІДНІ ДАНІ*

Температура розчину, що подається в абсорбер, К:

Тонко регенерованого,  $T_1 = 343$  К; грубо регенерованого,  $T_2 = 378$  К.

Тепловий ефект абсорбції, кДж/кг CO<sub>2</sub>:  $Q = 760$  .

Середня теплоємність розчину, кДж/(кг · К):  $C_p = 3,6$  .

*Алгоритм розрахунку*

Розрахунок теплового балансу процесу поташного очищення газу від  $\text{CO}_2$  зводиться до розрахунку температури розчину на виході з абсорбера. При цьому припускають в першому наближенні, що кількість теплоти внесеної і винесеної з газом приблизно однакова, набагато менша за теплові потоки розчину і не впливають на розрахунок зміни температури розчину.

Спочатку розрахувати температуру розчину на виході з тонкого очищення, К:

$$T_{1\text{вих}} = T_1 + \frac{V^{\text{погл}}(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) \cdot Q}{22,4 \cdot G(\text{розчину}) \cdot C_p},$$

$$T_{1\text{вих}} = 348,99.$$

Далі розрахувати температуру суміші розчинів на вході до стадії грубого очищення, К:

$$T_{\text{сум}} = N_1 \cdot T_{1\text{вих}} + N_2 \cdot T_2,$$

де  $N_i$  – частки розчинів у суміші.

$$N_1 = \frac{G'(\text{розчину})}{G'(\text{розчину}) + G(\text{розчину})},$$

$$N_2 = \frac{G(\text{розчину})}{G'(\text{розчину}) + G(\text{розчину})},$$

$$T_{\text{сум}} = 373,28.$$

Знайти температуру насиченого розчину на виході з абсорбера, К:

$$T_{2\text{вих}} = T_{\text{сум}} + \frac{V^{\text{погл}}(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) \cdot Q}{22,4 \cdot G(\text{розчину}) \cdot C_p}.$$

### 5.3.4 Розрахунок регенерації відпрацьованого розчину

#### **Вихідні дані:**

На грубу регенерацію надходить весь відпрацьований розчин поташу з розчиненими в ньому газами (див. таблиці 5.18 та 5.19) та надходять  $\text{CO}_2$  і пари води зі стадії тонкої регенерації (таблиця 5.20).



Таблиця 5.20 – Прихід розчину і газів на грубу регенерацію

Компонент	Витрата, кг/год	%мас.
Насичений розчин $K_2CO_3$ , в т.ч.:	$G(\text{розчину})g$	
$K_2CO_3$	$G_0^P(K_2CO_3)$	
$H_2O$	$G_0^P(H_2O)$	
$CO_2$	$G_0^P(CO_2) + G^{\text{погл}}(CO_2)$	
$CO$	$G^{\text{погл}}(CO) + G^{\text{погл}}(CO)$	
$H_2$	$G^{\text{погл}}(H_2) + G^{\text{погл}}(H_2)$	
$CH_4$	$G^{\text{погл}}(CH_4) + G^{\text{погл}}(CH_4)$	
$N_2$	$G^{\text{погл}}(N_2) + G^{\text{погл}}(N_2)$	
$Ar$	$G^{\text{погл}}(Ar) + G^{\text{погл}}(Ar)$	
Газ з тонкої регенерації	$G_{\text{des.t}}$	
$CO_2$	$G(CO_2)_{\text{des.t}}$	
$H_2O$	$G(H_2O)_{\text{v.t}}$	
Всього	$\sum \text{потоків}$	$\sum$

Тиск процесу:  $P = 1,8$  атм.

Масова частка  $K_2CO_3$  в розчині, %:  $w(K_2CO_3) = 25$ .

Ступінь карбонізації розчину  $K_2CO_3$ , кмоль/кмоль:

грубе очищення: вхід:  $X_{1'} = 0,908$ ; вихід:  $X_{2'} = 0,472$ ;

тонке очищення: вхід:  $X_1 = 0,472$ ; вихід:  $X_2 = 0,288$ .

Температура газу на виході із сепаратору:  $t = 60$  °C;

тиск насиченої пари при  $t = 60$  °C :  $P_2^* = 0,2$  атм.;

тиск на виході із сепаратору 2:  $P_2 = 1,8$  атм.

Температура газу на виході з верхньої частини :  $t = 110$  °C;

тиск насиченої пари при  $t = 110$  °C :  $P_3^{**} = 1,43$  атм;

Температура газу на виході з регенератору:  $t = 80$  °C;

тиск насиченої пари при  $t = 80$  °C :  $P_3^* = 0,47$  атм;

тиск на виході з регенератору :  $P_3 = 1,8$  атм.

## Розрахунок матеріального балансу грубої регенерації

Ступінь карбонізації розчину, що поступає на грубу регенерацію

$$\alpha = n(\text{CO}_2)/n(\text{K}_2\text{CO}_3),$$

де  $n(\text{CO}_2)$  та  $n(\text{K}_2\text{CO}_3)$  – кількість кмоль  $\text{CO}_2$  та  $\text{K}_2\text{CO}_3$  відповідно.

$$n(\text{CO}_2) = (G_0^p(\text{CO}_2) + G^{\text{погл}}(\text{CO}_2))/M(\text{CO}_2).$$

$$n(\text{K}_2\text{CO}_3) = G_0^p(\text{K}_2\text{CO}_3)/M(\text{K}_2\text{CO}_3).$$

Загальна маса  $\text{CO}_2$ , що залишається після грубої регенерації:

$$G(\text{CO}_2)_{\text{зал.}} = X_2 \cdot n(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{CO}_2) = 70422,35 \text{ кг.}$$

Маса  $\text{CO}_2$ , що десорбується на стадії грубої регенерації:

$$G(\text{CO}_2)_{\text{gr}} = G(\text{CO}_2)_{\text{зал.}} - [G_0^p(\text{CO}_2) + G^{\text{погл}}(\text{CO}_2)] = 64426,17 \text{ кг.}$$

$$V(\text{CO}_2)_{\text{gr}} = 32798,8 \text{ м}^3.$$

Загальний об'єм сухого газу, що десорбується на стадії грубої регенерації (вважається, що всі розчинені гази десорбуються на цій стадії):

$$V_{\text{des.gr}} = 33203 \text{ м}^3.$$

Об'єм води, що випаровується на стадії грубої регенерації:

$$V(\text{H}_2\text{O})_{\text{v.g.}} = V_{\text{des.gr}} \cdot N/(1-N),$$

$$\text{де } N = P_2^*/P_2.$$

Маса води, що випаровується на стадії грубої регенерації, кг

$$G(\text{H}_2\text{O})_{\text{v.g.}} = V(\text{H}_2\text{O})_{\text{v.g.}} \cdot M(\text{H}_2\text{O})/22,4,$$

де  $M(\text{H}_2\text{O})$  – молярна маса води, кг/кмоль.

Таблиця 5.21 – Витрата розчину з грубої регенерації

	Витрата, кг/год	% мас.	Витрата, м <sup>3</sup> /год	об.
Насичений розчин K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , в т.ч.:	G(розчину)gr		-	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	G <sub>0</sub> <sup>p</sup> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )		-	
H <sub>2</sub> O	G <sub>0</sub> <sup>p</sup> (H <sub>2</sub> O)		-	
CO <sub>2</sub>	G <sub>0</sub> <sup>p</sup> (CO <sub>2</sub> ) + G <sup>погл</sup> (CO <sub>2</sub> ) - G(CO <sub>2</sub> )gr		-	
Газ	Gdes.gr		Vdes.gr	
CO <sub>2</sub>	G(CO <sub>2</sub> )gr + Gdes.t		V(CO <sub>2</sub> )	
H <sub>2</sub> O	G'(H <sub>2</sub> O)		V(H <sub>2</sub> O)v.g.+ V(H <sub>2</sub> O)v.t	
CO	G <sup>погл</sup> (CO) + G <sup>погл</sup> (CO)		V <sup>погл</sup> (CO) + V <sup>погл</sup> (CO)	
H <sub>2</sub>	G <sup>погл</sup> (H <sub>2</sub> ) + G <sup>погл</sup> (H <sub>2</sub> )		V <sup>погл</sup> (H <sub>2</sub> ) + V <sup>погл</sup> (H <sub>2</sub> )	
CH <sub>4</sub>	G <sup>погл</sup> (CH <sub>4</sub> ) + G <sup>погл</sup> (CH <sub>4</sub> )		V <sup>погл</sup> (CH <sub>4</sub> ) + V <sup>погл</sup> (CH <sub>4</sub> )	
N <sub>2</sub>	G <sup>погл</sup> (N <sub>2</sub> ) + G <sup>погл</sup> (N <sub>2</sub> )		V <sup>погл</sup> (N <sub>2</sub> ) + V <sup>погл</sup> (N <sub>2</sub> )	
Ar	G <sup>погл</sup> (Ar) + G <sup>погл</sup> (Ar)		V <sup>погл</sup> (Ar) + V <sup>погл</sup> (Ar)	
Всього	Ggr	Σ	Vgr	

**Розрахунок матеріального балансу тонкої регенерації**

Витрати речовин з розчином K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> після тонкої регенерації, кг/год  
(виходячи з таблиць 5.18 і 5.19):

G <sub>0</sub> <sup>p</sup> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	95539,8
G <sub>0</sub> <sup>p</sup> CO <sub>2</sub>	8773,0
G <sub>0</sub> <sup>p</sup> H <sub>2</sub> O	277846,3

Витрата  $\text{CO}_2$ , що подається на тонке очищення, кг/год

$$G(\text{CO}_2)t = G_0 \rho_{\text{K}_2\text{CO}_3} / M(\text{K}_2\text{CO}_3) \cdot X_1 \cdot M(\text{CO}_2) = 14378.$$

Масова витрата розчину  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , що виходить з грубої регенерації на тонку регенерацію, кг/год (виходячи з таблиці 13):

$$G(\text{вх. розчину})t = G(\text{розчину})_{\text{гр}} - G_0(\text{гр розчину}) = 1868445,3 - 1484187 = 384258,3.$$

За цими даними формується стаття приходу матеріального балансу тонкої регенерації.

Таблиця 5.22 – Стаття приходу на тонку регенерацію

	кг/год	% мас.
Розчин		
$\text{K}_2\text{CO}_3$	$G(\text{вх. K}_2\text{CO}_3)t$	
$\text{H}_2\text{O}$	$G(\text{вх. H}_2\text{O})t$	
$\text{CO}_2$	$G(\text{вх. H}_2\text{O})t$	
Всього	$G(\text{вх. розчину})t$	

Витрата  $\text{CO}_2$ , що десорбується на стадії тонкої регенерації  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$V(\text{CO}_2)_{\text{des.}}t = (X_1 - X_2) \cdot N'_0 \text{ розчину} \cdot 22,4 = 2853,5.$$

Витрата води, що випаровується на стадії тонкої регенерації,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$V(\text{H}_2\text{O})_{\text{v.}}t = V_{\text{des.}}t \cdot N / (1 - N),$$

$$\text{де } N = P_3^{**} / P_3.$$

Маса води, що випаровується на стадії тонкої регенерації, кг/год:

$$G(\text{H}_2\text{O})_{\text{v.}}t = V(\text{H}_2\text{O})_{\text{v.}}t \cdot M(\text{H}_2\text{O}) / 22,4,$$

де  $M(\text{H}_2\text{O})$  – молярна маса води, кг/кмоль.

Після цього складається таблиця матеріального балансу тонкої регенерації.

Таблиця 5.23 – Витрати потоків зі стадії тонкої регенерації

	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	%об.
Розчин	$G(\text{вих. розчину})t$		-	-
$K_2CO_3$	$G(\text{вх. } K_2CO_3)t$		-	-
$H_2O$	$G(\text{вх. } H_2O)t - G(H_2O)v.t$		-	-
$CO_2$	$G(\text{вх. } CO_2) - G(CO_2)des.t$		-	-
Газ	$Gdes.t$		$Vdes.t$	
$CO_2$	$G(CO_2)des.t$		$V(CO_2)des.t$	
$H_2O$	$G(H_2O)v.t$		$V(H_2O)v.t$	
Всього:	$\Sigma$	100	$\Sigma$	100

Потім розраховується зведений матбаланс регенерації розчину поташу.

Таблиця 5.24 – Зведений матбаланс регенерації (стаття приходу)

Компонент	кг/год	% мас.
Насичений розчин $K_2CO_3$ , в т.ч.:	$G_p$	
$K_2CO_3$	$G_0^p(K_2CO_3)$	
$H_2O$	$G_0^p(H_2O)$	
$CO_2$	$G_0^p(CO_2) + G^{погл}(CO_2)$	
CO	$G^{погл}(CO) + G^{погл}(CO)$	
$H_2$	$G^{погл}(H_2) + G^{погл}(H_2)$	
$CH_4$	$G^{погл}(CH_4) + G^{погл}(CH_4)$	
$N_2$	$G^{погл}(N_2) + G^{погл}(N_2)$	
Ar	$G^{погл}(Ar) + G^{погл}(Ar)$	
Всього	$\Sigma \text{ потоків приходу}$	

Таблиця 5.25 – Контрольний розрахунок зведеного матеріального балансу регенерації (стаття приходу)

Компонент	кг/год	% мас.
-----------	--------	--------

Розчин		
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	467945,13	24,17
H <sub>2</sub> O	1333413,03	68,86
CO <sub>2</sub>	134848,52	6,96
CO	3,53	0,00
H <sub>2</sub>	28,80	0,00
CH <sub>4</sub>	1,74	0,00
N <sub>2</sub>	93,84	0,00
Ar	3,85	0,00
Всього	1936338,44	100,00

Таблиця 5.26 – Зведений матеріальний баланс регенерації (стаття витрати)

Компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
Розчин, в т.ч:	G <sub>p</sub>		-	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	G <sub>0</sub> <sup>p</sup> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )		-	-
H <sub>2</sub> O	G <sub>0</sub> <sup>p</sup> (H <sub>2</sub> O) - G(H <sub>2</sub> O) <sub>v.g.</sub> - G(H <sub>2</sub> O) <sub>v.t</sub>		-	-
CO <sub>2</sub>	G <sub>0</sub> <sup>p</sup> (CO <sub>2</sub> ) + G <sup>погл</sup> (CO <sub>2</sub> ) - G(CO <sub>2</sub> ) <sub>des.t</sub>		-	-
Газ в т.ч.	G <sub>gas</sub>		V <sub>gas</sub>	
CO <sub>2</sub>	G(CO <sub>2</sub> ) <sub>des.g</sub> + G(CO <sub>2</sub> ) <sub>des.t</sub>		V(CO <sub>2</sub> )	
CO	G <sup>погл</sup> (CO) + G <sup>погл</sup> (CO)		V(CO)	
H <sub>2</sub>	G <sup>погл</sup> (H <sub>2</sub> ) + G <sup>погл</sup> (H <sub>2</sub> )		V(H <sub>2</sub> )	
CH <sub>4</sub>	G <sup>погл</sup> (CH <sub>4</sub> ) + G <sup>погл</sup> (CH <sub>4</sub> )		V(CH <sub>4</sub> )	
N <sub>2</sub>	G <sup>погл</sup> (N <sub>2</sub> ) + G <sup>погл</sup> (N <sub>2</sub> )		V(N <sub>2</sub> )	
Ar	G <sup>погл</sup> (Ar) + G <sup>погл</sup> (Ar)		V(Ar)	
H <sub>2</sub> O	G <sup>'</sup> (H <sub>2</sub> O)		V(H <sub>2</sub> O)	
Всього	Σ потоків витрати		Σ V	

Таблиця 5.27 – Контрольний розрахунок зведеного матеріального балансу регенерації (стаття витрат)

Компонент	кг/год	% мас.	м <sup>3</sup> /год	% об.
Розчин, в т.ч:	1853978,34	95,75	-	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	467945,13	24,17	-	-
H <sub>2</sub> O	1321215,86	68,23	-	-
CO <sub>2</sub>	64817,35	3,35	-	-
Газ в т.ч.	82360,10	4,25	51236,01	100,00
CO <sub>2</sub>	70031,17	3,62	35652,23	69,58
CO	3,53	0,00	2,82	0,01
H <sub>2</sub>	28,80	0,00	322,60	0,63
CH <sub>4</sub>	1,74	0,00	2,43	0,00
N <sub>2</sub>	93,84	0,00	75,08	0,15
Ar	3,85	0,00	2,15	0,00
H <sub>2</sub> O	12197,17	0,63	15178,70	29,63
Всього	1936338,44	100	51236,01	100,00

### Тепловий баланс

#### *Тепловий баланс грубої регенерації*

#### *Вихідні дані*

Таблиця 5.28 – Температурні показники грубої регенерації

Параметр	Позначення	Температура, °С
Температура розчину на вході	T1	112
Температура виходу газу з сепаратору	T2	60
Температура виходу CO <sub>2</sub> з тонкої регенерації	T3	110
Температура гріючої пари	T4	150

Таблиця 5.29 – Довідкові дані

Ср середнє розчину	3,6	кДж/кг·К
--------------------	-----	----------

Ср пари	35	кДж/кг·К
Теплота десорбції CO <sub>2</sub>	760	кДж/кг CO <sub>2</sub>
Теплота випаровування води	2200	кДж/кг

### ***Розрахунок***

Теплота розчину на вході, кДж

$$Q_{\text{розч.вх}} g = (T_1 + 273) \cdot C_{\text{середнє}} \cdot G(\text{розчину})g.$$

Теплота газу на вході, кДж

$$Q_{\text{газ.вх}} g = (T_1 + 273) \cdot 38/22,4 \cdot G(\text{газ вх})g.$$

Теплота газу на виході, кДж

$$Q_{\text{газ.вих}} g = (T_2 + 273) \cdot 38/22,4 \cdot G(\text{газ вих})g.$$

Теплота десорбції CO<sub>2</sub> та випаровування води, кДж

$$Q_{\text{десCO}_2} g = Q_{\text{тепл.дес.CO}_2} \cdot G(\text{CO}_2) g + Q_{\text{вип.H}_2\text{O}} \cdot G(\text{H}_2\text{O})v.g.$$

Втрати теплоти у розмірі 5%

$$Q_{\text{втр.}} g = (Q_{\text{розч.вх}} + Q_{\text{газ.вх}}) \cdot 0,05.$$

Теплота розчину, що виходить з грубої регенерації, кДж

$$Q_{\text{розч.вих}} g = Q_{\text{розч.вх}} g + Q_{\text{газ.вх}} g - Q_{\text{газ.вих}} g - Q_{\text{десCO}_2} g - Q_{\text{втр}g}.$$

Температура груборегенерованого розчину на виході

$$T_{\text{гр.рег.вих.}} = Q_{\text{розч.вих}} g / C_{\text{середнє}} / G(\text{розчину})g = 367,7 \text{ K} = 94,7^\circ\text{C}.$$

### **Тепловий баланс тонкої регенерації**

#### ***Вихідні дані***

Таблиця 5.30 – Температурні показники тонкої регенерації

Параметр	Позначення	Температура, °C
Вхід розчину	T <sub>гр.рег.вих</sub>	94,7
Вихід газу	T <sub>6</sub>	120
Вихід розчину	T <sub>7</sub>	115

### ***Розрахунок***

Теплота розчину на вході, кДж



$$Q_{\text{розч.вих } t} = (T_{\text{гр.рег.вих}} + 273) \cdot C_{\text{середнє}} \cdot G(\text{вих. розчину}) \cdot t.$$

Теплота десорбції CO<sub>2</sub> та випаровування води, кДж

$$Q_{\text{десCO}_2 t} = \text{Тепл. дес. CO}_2 \cdot V(\text{CO}_2)_{\text{дес.} t} / 22,4 \cdot 44 + Q_{\text{вип. H}_2\text{O}} \cdot G(\text{H}_2\text{O}) \cdot v \cdot t.$$

Теплота газу на виході, кДж

$$Q_{\text{газ.вих } t} = (T_6 + 273) \cdot 38 / 22,4 \cdot G_{\text{дес.} t}.$$

Теплота розчину, що виходить з тонкої регенерації, кДж

$$Q_{\text{розч.вих } t} = (T_7 + 273) \cdot C_{\text{середнє}} \cdot G(\text{вих. розчину}) \cdot t.$$

Теплота, яку необхідно підвести з теплоносієм в кип'ятильник у вигляді гарячого конвертованого газу або гріючої пари, кДж

$$Q_{\text{теплоносія}} = (Q_{\text{розч.вих } t} + Q_{\text{десCO}_2 t} + Q_{\text{газ.вих } t} - Q_{\text{розч.вих } t} \cdot 0,95) / 0,95.$$

Маса пари граючої пари визначається, кг

$$G_{\text{теплоносія}} = Q / dH \text{ фазового переходу.}$$

### Розрахунок зведеного теплового балансу

Приймається регенератор у вигляді “чорного ящика”. Необхідна температура груборегенованого розчину складає 94,7 °C

Теплота, яку необхідно підвести з теплоносієм, кДж/год

$$Q_{\text{тепл.}} = (Q_{\text{розчину вих. } g} + Q_{\text{газ.вих } g} + Q_{\text{розч.вих } t} + Q_{\text{десCO}_2 g} + Q_{\text{десCO}_2 t} - 0,95 \cdot Q_{\text{розч.вих } g}) / 0,95 = 5,78 \cdot 10^8.$$

Питома витрата теплоти з теплоносієм, МДж/м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>:

$$Q_{\text{тепл.пит.}} = Q_{\text{тепл.}} / 1000 / (V(\text{CO}_2)_{\text{дес } g} + V(\text{CO}_2)_{\text{дес } t}),$$

## 5.4 РОЗРАХУНОК ВОДНОГО ОЧИЩЕННЯ ГАЗУ ВІД CO<sub>2</sub>

Очищення газу від оксиду вуглецю (IV) є обов'язковою стадією схеми виробництва аміаку і реалізується в промисловості шляхом хемосорбції розчинами моноетаноламіну або карбонату калію, що забезпечує глибоке очищення газу від цієї домішки (випадок добре розчиненого газу). Існує також метод не глибокого, але економічного очищення від CO<sub>2</sub> водою (випадок погано розчиненого газу). Цей метод базується на різній розчинності компонентів газової суміші і може бути застосованим для очищення

(концентрування) суміші з високим початковим вмістом  $\text{CO}_2$  (наприклад, біогазу) і є прикладом фізичної абсорбції, особливістю якої є розрахунок переносу маси з боку рідини, бо саме швидкість розчинення  $\text{CO}_2$  лімітує процес в цілому. Хемосорбційні методи очищення реалізуються як під близьким до атмосферного тиском, так і під тиском до 4 МПа. На відміну від них водне очищення можливе тільки під підвищеним тиском до 3 МПа. Ця вимога визначає спосіб регенерації відпрацьованого розчину шляхом зниження його тиску у водяній турбіні. При цьому є економія електроенергії для роботи системи електромотор - водяний насос, що знаходяться на одному валу з турбіною. Десорбований у апараті (експанзері) газ зветься експанзерним і містить до 95% оксиду вуглецю (IV). Перевагою метода є можливість багатократного використання оборотної води.

*Мета розрахунку: визначення параметрів матеріального балансу і виконання конструктивного розрахунків на прикладі фізичної абсорбції газу.*

В таблицях 5.31 – 5.33 надано вихідні і довідкові дані для розрахунків згідно запропонованого алгоритму.

Таблиця 5.31 – Вихідні дані

Параметри	Значення
Витрата газу, $\text{м}^3/\text{год.}$ – RG	16000
Температура, $^{\circ}\text{C}$ - t	24
Тиск, МПа - P	2,8
Склад сухого газу %об.:	
$\text{H}_2$ – CH	51,5
$\text{N}_2$ – CN	24,7
$\text{CO}_2$ – CC1	20,6
CO - CCO	3,0
$\text{CH}_4$ – CM	0,2
Концентрація $\text{CO}_2$ в очищеному сухому газі, %об – CC2	1,8
Ступінь насичення води газами ( $\text{H}_2$ , $\text{N}_2$ , $\text{CO}_2$ , CO, $\text{CH}_4$ ), що розчиняються (ступінь досягнення рівноваги), частка – X	0,7

Щільність зрошування, $\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ – PO (діапазон 100 – 300)	200
--	-----

Таблиця 5.32 - Розчинність газів в залежності від температури при  
 $P = 0.1 \text{ МПа}$ ,  $\text{м}^3/\text{м}^3$

t	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
20	0,018	0,016	0,03	0,024	0,79
25	0,0175	0,0145	0,029	0,022	0,76
30	0,017	0,013	0,028	0,02	0,72
Позначення	SH	SN	SM	SC0	SC
Розрахунок за рівнянням					

Таблиця 5.33 – Питома поверхня насадки S,  $\text{м}^2/\text{м}^3$

Кільця Рашига, розмір діаметр x висота, мм x мм:		S
100x100		60
80x80		80
50x50		110
<i>Вибрати</i>	Питома поверхня вибраної насадки	80

### Розрахунок

1. Побудувати графіки (*точкові* діаграми) залежності розчинності газів від температури, для чого використати дані таблиці 5.32. Отримати 2 графіки (для CO<sub>2</sub> окремо), додати лінію тренду і рівняння апроксимації. Ці рівняння записати в відповідні комірки табл.5.24 (строчка „розрахунок за рівнянням”) і використати для розрахунку розчинності при будь-якій температурі в діапазоні 20 – 30<sup>0</sup>С (в прикладі 24<sup>0</sup>С).

В розрахунках тиск виразити в атм:  $P=P/0,1$ .

## 2. Розрахунок розчинення газів

Об'єм газів,  $\text{нм}^3$ , розчинених в  $1 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O}$  фактично (з урахуванням  $X$ ) і з урахуванням залежностей, отриманих за допомогою графіку:

$$\text{H}_2 \quad \text{RH} = \text{CH} \cdot \text{SH} \cdot \text{P} \cdot \text{X} / 100 = 51,55 \cdot (-0,0001 \cdot 24 + 0,02) \cdot 28 \cdot 0,7 / 100 = 0,177;$$

$$\text{N}_2 \quad \text{RN} = \text{CN} \cdot \text{SN} \cdot \text{P} \cdot \text{X} / 100 = 0,0703 ;$$

$$\text{CO}_2 \quad \text{RC} = \text{CC1} \cdot \text{SC} \cdot \text{P} \cdot \text{X} / 100 ;$$

$$\text{CO} \quad \text{RCO} = \text{CCO} \cdot \text{SCO} \cdot \text{P} \cdot \text{X} / 100 ;$$

$$\text{CH}_4 \quad \text{RM} = \text{CM} \cdot \text{SM} \cdot \text{P} \cdot \text{X} / 100 .$$

## 3. . Витрата води на очистку, $\text{м}^3/\text{год}$ – $L$

Концентрація вуглекислого газу після очистки, об. долі

$$\frac{RG \cdot CC1 / 100 - RC \cdot L}{RG - RR \cdot L} = \frac{CC2}{100}$$

де  $RR = \text{RH} + \text{RN} + \text{RC} + \text{RCO} + \text{RM}$  ( $\text{нм}^3$ );  $RR =$  .

Вирішити рівняння відносно  $L$ ,  $L =$  ( $\text{м}^3/\text{год}$ ).

## 4. Витрати газів після абсорбції, $\text{м}^3/\text{год}$

$$\text{H}_2 \quad \text{PA1} = RG \cdot \text{CH} / 100 - \text{RH} \cdot L = 8063 ;$$

$$\text{N}_2 \quad \text{PA2} = RG \cdot \text{CN} / 100 - \text{RN} \cdot L = 3880 ;$$

$$\text{CO}_2 \quad \text{PA3} = RG \cdot \text{CC1} / 100 - \text{RC} \cdot L ;$$

$$\text{CO} \quad \text{PA4} = RG \cdot \text{CCO} / 100 - \text{RCO} \cdot L ;$$

$$\text{CH}_4 \quad \text{PA5} = RG \cdot \text{CM} / 100 - \text{RM} \cdot L .$$

## 5. Загальна витрата газу після абсорбції, $\text{м}^3/\text{год}$

$$\text{RGK} = RG - L \cdot \text{RR} .$$

## 6. Склад газу після абсорбції %об.

$$\text{H}_2 : \text{Z1} = (RG \cdot \text{CH} / 100 - \text{RH} \cdot L) / \text{RGK} \cdot 100 = 63,6;$$

$$\text{N}_2 : \text{Z2} = (RG \cdot \text{CN} / 100 - \text{RN} \cdot L) / \text{RGK} \cdot 100 = 30,6;$$

$$\text{CO}_2 : \text{Z3} = (RG \cdot \text{CC1} / 100 - \text{RC} \cdot L) / \text{RGK} \cdot 100 = 1,8;$$

$$\text{CO} : \text{Z4} = (RG \cdot \text{CCO} / 100 - \text{RCO} \cdot L) / \text{RGK} \cdot 100 ;$$

$$\text{CH}_4 : \text{Z5} = (RG \cdot \text{CM} / 100 - \text{RM} \cdot L) / \text{RGK} \cdot 100 .$$

## 7. Скласти таблицю матеріального балансу 5.34.

Таблиця 5.34 – Матеріальний баланс по газу

<i>Прихід</i>		
Компонент	м <sup>3</sup> /год	%об.
H <sub>2</sub>	RG·CH/100	CH
N <sub>2</sub>	RG·CN/100	CN
CO <sub>2</sub>	RG·CC1/100	CC1
CO	RG·CCO/100	CCO
CH <sub>4</sub>	RG·CM/100	CM
Всього	RG	Σ
<i>Витрата</i>		
Компонент	м <sup>3</sup> /год	%об.
H <sub>2</sub>	PA1	Z1
N <sub>2</sub>	PA2	Z2
CO <sub>2</sub>	PA3	Z3
CO	PA4	Z4
CH <sub>4</sub>	PA5	Z5
Всього	RGK	Σ

Контрольний розрахунок наведено в таблиці 5.35:

Таблиця 5.35 – Контрольний розрахунок

Прихід		
Компонент	м <sup>3</sup> /год	%об.
H <sub>2</sub>	8240	51,5

N <sub>2</sub>	3952	24,7
CO <sub>2</sub>	3296	20,6
CO	480	3
CH <sub>4</sub>	32	0,2
Всього	16000	100
Витрата		
Компонент	м <sup>3</sup> /год	%об.
H <sub>2</sub>	8063,3	63,6
N <sub>2</sub>	3880,7	30,6
CO <sub>2</sub>	229,75	1,8
CO	466,90	3,68
CH <sub>4</sub>	30,86	0,24
Всього	12761.62	100

#### 8. Розрахунок рушійної сили процесу з боку рідкої фази

У першому наближенні Н<sub>2</sub>О, що надходить в абсорбер, вільна від газів.

Розчинність CO<sub>2</sub> (рівноважна), м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> :

Знизу абсорбера  $RCRB = CC1 \cdot SC \cdot P / 100 = 4,38$

Зверху абсорбера  $RCRA = CC2 \cdot SC \cdot P / 100 = 0,38$ .

Рушійна сила знизу і зверху абсорбера, відповідно:

$$DCB = RCRB - RC; \quad DCA = RCRA$$

Середня рушійна сила, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>:

$$DC = \frac{DCB - DCA}{\ln(DCB / DCA)} = 0,7528.$$

Побудувати діаграму для робочої і рівноважної ліній абсорбції: залежність розчинності CO<sub>2</sub> фактичної і рівноважної від її концентрації в газовій фазі (або парціального тиску).

#### 9. Розрахунок швидкості абсорбції за CO<sub>2</sub>, м<sup>3</sup>/год

$$W = RG \cdot CC1 / 100 - RGK \cdot CC2 / 100 = 3071,2$$

#### 10. Розрахунок діаметру абсорбера і коефіцієнта KL

$$SABS = L / PO = 5,02 \text{ м}^2;$$

$$D = \sqrt{4 \cdot SABS / 3,14} = 2,53 \text{ м};$$

$$KL = 0,065 \cdot PO^{0,5} = 0,92 \text{ м/год.}$$

11. Розрахунок поверхні і об'єму насадки:

$$F = W / (KL \cdot DC) = 4438,331 \text{ м}^2; V = F / S = 55,48 \text{ м}^3$$

12. Розрахунок висоти насадки:

$$H = V / SABS = 11,05 \text{ м.}$$

13. Співвідношення висоти і діаметру абсорбера:  $RAP = H / D = 4,37$ .

Додати примітку: при значенні менше 2 змінити щільність зрошування (напрям зміни знайти самостійно). Застосувати умовне форматування.

Таблиця 5.36 – Контрольний розрахунок зведеного матеріального балансу

Прихід			Витрата		
Компонент	м <sup>3</sup> /год	%об.	Компонент	м <sup>3</sup> /год	%об.
H <sub>2</sub>	8240	48,48	Газ після очищення	12671,62	74,56
N <sub>2</sub>	3952	23,25	H <sub>2</sub>	8063,3	63,63
CO <sub>2</sub>	3296	19,39	N <sub>2</sub>	3880,7	30,63
CO	480	2,82	CO <sub>2</sub>	229,75	1,81
CH <sub>4</sub>	32	0,18	CO	466,90	3,68
Вода	994,4	5,85	CH <sub>4</sub>	30,86	0,24
			Абсорбований газ	3328,38	19,59
			H <sub>2</sub>	176,65	5,31
			N <sub>2</sub>	71,248	2,14
			CO <sub>2</sub>	3066,24	92,12
			CO	13,09	0,39
			CH <sub>4</sub>	1,138	0,03
			Вода	994,4	5,85
Всього	16994,4	100	Всього	16994,4	100

14. Доповнити таблиці балансів складом експанзерного газу – газ, що десорбується під час регенерації H<sub>2</sub>O при зменшенні тиску води до атмосферного – кількість десорбованого компоненту дорівнює різниці об'ємів на вході і виході в абсорбер, (компонент, м<sup>3</sup>/год., % об.).

## 5.5 РОЗРАХУНОК ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ГАЗУ ВІД CO<sub>2</sub> АКТИВОВАНИМ РОЗЧИНОМ МЕТИЛДІЕТАНОЛАМІНУ

### 5.5.1 Теоретичні відомості

Вище згадувався (пункт 1.2.3) новий напрям очищення газу від CO<sub>2</sub> активованим розчином метилдіетаноламіну (МДЕА). На відміну від МЕА при застосуванні МДЕА зменшуються корозійні процеси, використовуються більш концентровані розчини абсорбенту, який не піддається деградації, відбувається економія енергоресурсів. Багато зарубіжних фірм виробляють і широко рекламують сорбенти на основі МДЕА, що містять добавки піперазину (етилендіаміна або метилмоноетаноламіна).

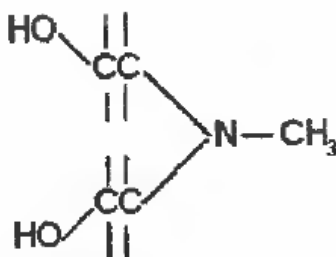


Рисунок 5.8 – Структурна формула МДЕА

Цей третинний алканоламін близький за властивостями до триетаноламіну ТЕА, але поглинальні властивості МДЕА по відношенню до двооксиду вуглецю трохи вище. Однак, промислове застосування МДЕА вперше знайшов саме внаслідок його відносно малої (порівняно з МЕА і ДЕА) поглинальної здатності при низькому парціальному тиску CO<sub>2</sub>. Тому спочатку МДЕА використовували для селективного очищення природного газу від сірководню в присутності CO<sub>2</sub>.

Надалі стало ясно, що МДЕА може бути використаний і для вилучення CO<sub>2</sub> при високому парціальному тиску у вихідному газі. Перевагою МДЕА є легка регенерація з деяким зниженням витрати тепла, швидкість корозії і деградації розчину менше. Це дозволяє застосовувати більш концентровані розчини МДЕА (30-50 % мас.) у порівнянні з МЕА (12-18%).



Ступінь насичення МДЕА становить до 0,5 моль/моль. Кількість циркулюючого розчину абсорбенту, а, отже, витрата енергії на його циркуляцію і регенерацію в 1,5 – 1,7 рази менше.

Використання МДЕА забезпечує економію енерговитрат (гріюча пара) також за рахунок меншої теплоти десорбції МДЕА. На внутрішніх поверхнях обладнання відсутні відкладення, що виникали раніше за рахунок деструкції абсорбентів на основі МЕА.

При застосуванні МДЕА, температура кипіння якого (247 °С) значно вище, ніж у МЕА (170 °С), винос аміну при регенерації розчину, при робочих температурах абсорберів, значно знижується, до величини близької до нуля.

Основні фізико-хімічні властивості МЕА і МДЕА наведені в таблиці 5.37.

Таблиця 5.37 – Фізико-хімічні властивості МЕА і МДЕА (99 %мас.)

Показники	МЕА	МДЕА
Формула	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	$(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{-N-CH}_3$
Масова доля аміну в робочому розчині, %	10-20	30-55
Молярна маса, г/моль	61,1	119,2
Густина при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , г/см <sup>3</sup>	1,015	1,018
Температура кипіння при тиску 101,333 кПа, °С	170	247
Температура замерзання, °С	10,5	-21
Тиск парів при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Па	660	24
Динамічна в'язкість при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 10 <sup>3</sup> Па*с	19	80
Питома теплоємність при $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , кДж/кг	2,72	2,32
Теплота реакції з $\text{CO}_2$ , кДж/кг	2036	1918
Теплота реакції з $\text{H}_2\text{S}$ , кДж/кг	1511	1047

Для тонкого очищення необхідно додавати активатор. Найбільш поширеним є піперазин, формула якого представлена на рисунку 5.9.

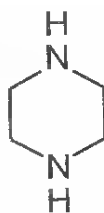


Рисунок 5.9 – Структурна формула піперазину

Піперазин відноситься до вторинних алканоламінів, тому він збільшує поглинальну здатність МДЕА, особливо при низькому парціальному тиску  $\text{CO}_2$ . Властивості наведено в таблиці 5.38.

Таблиця 5.38 – Фізико-хімічні властивості піперазину

Показники	Піперазин
Формула	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$
Масова доля аміну в робочому розчині, %	10-20
Молярна маса, г/моль	86,1
Температура кипіння при тиску 101,333 кПа, °C	146
Температура плавлення, °C	112

Для абсорбції  $\text{CO}_2$  зазвичай застосовується абсорбент  $\alpha$ МДЕА - активований піперaziном водний розчин МДЕА – таблиця 5.39.

Таблиця 5.39 – Склад розчину  $\alpha$ МДЕА

Компонент	Кількість, моль/кг розчинника
МДЕА	2,85
Піперазин	0,7
Сума амінів	3,55

Оскільки в літературі наведено в основному дані по МДЕА, то є важливим порівняння МДЕА і  $\alpha$ МДЕА. Теплота абсорбції  $\text{CO}_2$  розчином  $\alpha$ МДЕА становить 571 ккал/м<sup>3</sup>  $\text{CO}_2$ . Це на 5,2% більше, ніж у МДЕА.

Розчинність  $\text{CO}_2$  в МДЕА-розчинах залежить від тиску  $\text{CO}_2$  і температури. На рисунку 5.10 представлені відношення розчинності  $\alpha$ МДЕА і МДЕА при тисках від  $10^{-4}$  до 6 бар і температурах 50-120 °C. Ефект активатора

помітно позначається при малих ступенях карбонізації. Це особливо важливо для досягнення тонкого очищення (верх абсорбера). в умовах низу абсорбера (насичений розчин,  $P = 4-6$  бар) МДЕА і аМДЕА майже не відрізняються, тобто піперазин спрацьовується вже у верхній частині абсорберу.

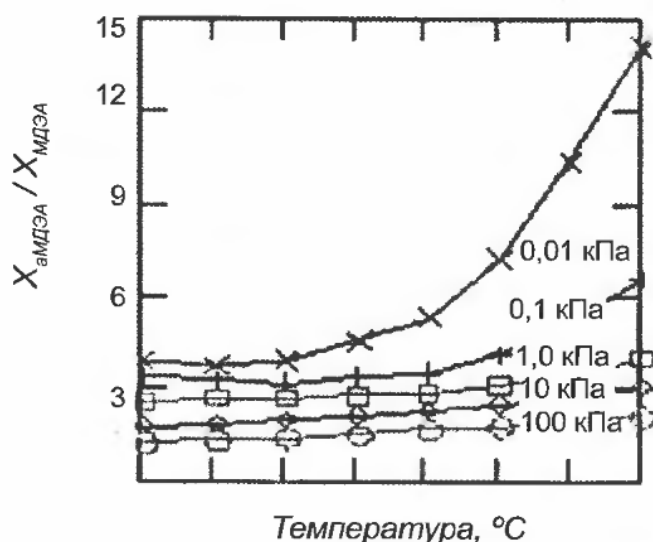
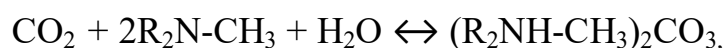


Рисунок 5.10 – Залежність відношення  $X_{aMDEA}/X_{MDEA}$  від температури при різному тиску  $CO_2$ .

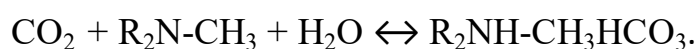
Рівноважний тиск  $CO_2$  (позначений  $P_{CO_2}$ ) визначається ступенем карбонізації  $\alpha$ , моль  $CO_2$ /моль амінів, і температурою  $T$ . Рівноважний тиск  $CO_2$  для МДЕА більше, ніж для аМДЕА. Тобто, з ростом ступеня карбонізації відношення зменшується. При  $\alpha \approx 0,02-0,05$  воно становить близько 10, а при  $\alpha \approx 0,6-0,7$  наближається до одиниці.

Метилдіетаноламін (МДЕА) вступає з  $CO_2$  лише за наступними реакціями



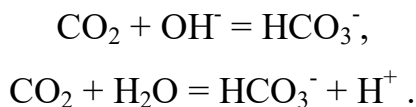
де  $R - (HOCH_2CH_2)$

Сумарне рівняння:



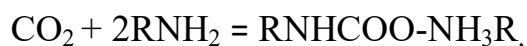
Ці рівняння представлені в спрощеному вигляді – насправді третинні етаноламіни взаємодіють за цим механізмом не з молекулою  $CO_2$ , а тільки з

йонами  $\text{HCO}_3^-$ , утворення яких можливе лише після реакції  $\text{CO}_2$  з йонами  $\text{OH}^-$  або молекулами води за реакціями:



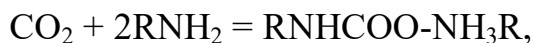
Це спрощена сумарна схема очищення (абсорбції) технологічного газу від  $\text{CO}_2$  розчином МДЕА, кінцевими продуктами взаємодії яких є карбонат і гідрокарбонат метилдіетаноламіну. Останні можуть легко дисоціювати з утворенням вихідних реагентів при підвищенні температури та зниженні тиску, що робить можливою регенерацію відпрацьованого розчину.

На відміну від МДЕА, МЕА може безпосередньо реагувати з  $\text{CO}_2$ , утворюючи карбамат моноетаноламонію:



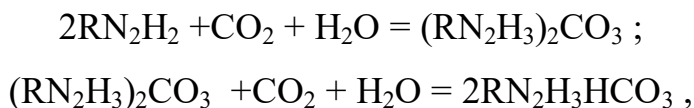
де  $\text{R} - (\text{HOCH}_2\text{CH}_2)$

До того ж, ця реакція протікає досить швидко. В аналогічну взаємодію може вступати ДЕА (активатор гарячого розчину поташу).



де  $\text{R} - (\text{HOCH}_2\text{CH}_2)$ .

Піперазин з оксидом карбону (IV) взаємодіє за аналогічними реакціями:



де  $\text{R} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ .

Сумарне рівняння:



Таким чином,  $\text{CO}_2$  поглинається всіма компонентами розчину аМДЕА, що дозволяє досягнути меншої кінцевої концентрації  $\text{CO}_2$ .

### 5.5.2 Технологічна схема від фірми "BASF"

Варіант очищення синтез-газу: технологія із застосуванням активованого розчину аМДЕА розроблена фірмою "BASF" зображена на рисунку 5.11.

Необроблений синтез-газ надходить в нижню частину абсорбера  $\text{CO}_2$  *101-E* і контактує протитоком з "бідним" розчином аМДЕА. Газ, що виходить зверху абсорбера *101-E*, містить приблизно 500 ppm об.  $\text{CO}_2$ , в перерахунку на сухий газ, і в барабані-сепараторі *102-F2* звільняється від винесеної рідини.

Насичений розчин аМДЕА з нижньої частини абсорбера проходить через етап зниження тиску на гідравлічній турбіні *107-JHT*, після якої іде на десорбцію  $\text{CO}_2$  в регенераторі *102-E*.

Десорбер  $\text{CO}_2$  складається з двох секцій: нагорі - кипіння під низьким тиском, внизу - випарювання. Насичений розчин аМДЕА з абсорбера  $\text{CO}_2$  надходить в секцію кипіння низького тиску, в якій розчин покидає  $\text{CO}_2$ , що виділився при зниженні тиску. Розчин проходить вниз, через насадки колони. Насос *117-J/JA* перекачує розчин з секції кипіння низького тиску в верхню частину секції випарювання через теплообмінник «збідненого» розчину *112-C*, який утилізує теплоту розчину, що виходить знизу десорбера. Секція випарювання працює при температурі близько 110 °C під тиском 1,34 кгс/см<sup>2</sup> абс. Теплота, необхідна для кипіння розчину аМДЕА забезпечується газовим кип'ятильником *105-C*.

"Збіднений" розчин знизу десорбера, охолоджується живильною водою до 50 °C в котлі-утилізаторі *106-C*. І після холодильника *112-C*, цей розчин перекачується насосами *107-JA/JB/JC* на верх абсорбера.

Верхня частина десорбера  $\text{CO}_2$  оснащена тарілками для промивання і охолодження одержуваного  $\text{CO}_2$  до 38 °C перед тим, як він покине апарат.

В технології аМДЕА циркулює водний розчин, що містить "активатор" і 40% аміну, інерти та добавки для уникнення утворення піни. Цей розчин хімічно зв'язує  $\text{CO}_2$  з технологічного газу.

Очищений синтез-газ на виході з абсорбера  $\text{CO}_2$  підігрівається до 320 °C газами, що покидають метанатор, в теплообміннику *105-C* для вхідних/вихідних газів метанатору.

Метанатор 104-L містить шар нікелевого каталізатора, на якому відбувається реакція  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$  з воднем, що дає метан і воду. Загальна кількість оксидів карбону, які покидають метанатор, менше 5 ppm об. Реакції метанування високоекзотермічні, через що температура синтез-газу підвищується від  $320^\circ\text{C}$  на вході до  $340^\circ\text{C}$  на виході з метанатору.

В загальному схемі мають схожий характер, відмінність може бути в технологічних умовах та концентраціях розчину.

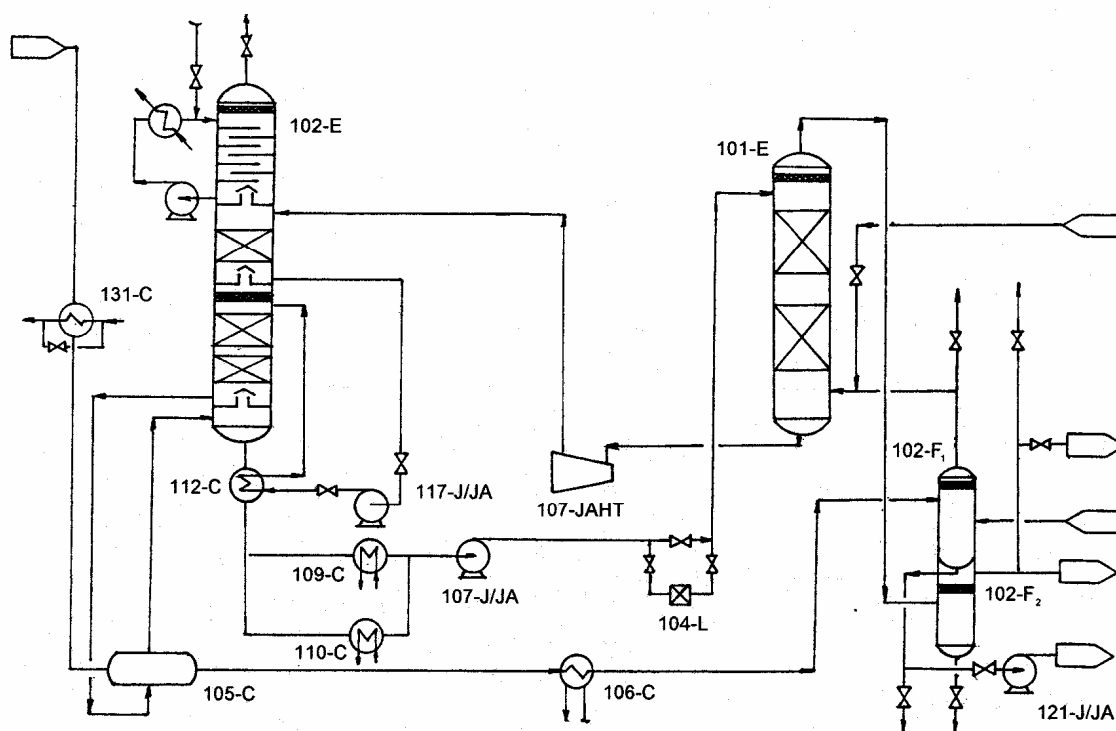


Рисунок 5.11 – Технологія очищення, розроблена фірмою "BASF".

### 5.5.3 Схема від компанії «ГазСерф»

Російська компанія «ГазСерф» також розробила свій варіант амінового очищення, представлену на рисунку 5.12 і має продуктивність за аміаком 1000 т/добу.

Газ подається в нижню частину колони-абсорбера (1), де проходячи вгору по колоні, газ контактує з розчином аміну. Контактним пристроєм служать клапанні тарілки, або неструктурована насадка. Кількість теоретичних ступенів контакту для типового абсорбера – 7. Пройшовши контактну частину

абсорбера, газ надходить в секцію вловлювача крапель, для максимально можливого зниження величини виносу розчину аміну з потоком очищеної сировини. Далі очищений газ відводиться за межі установки.

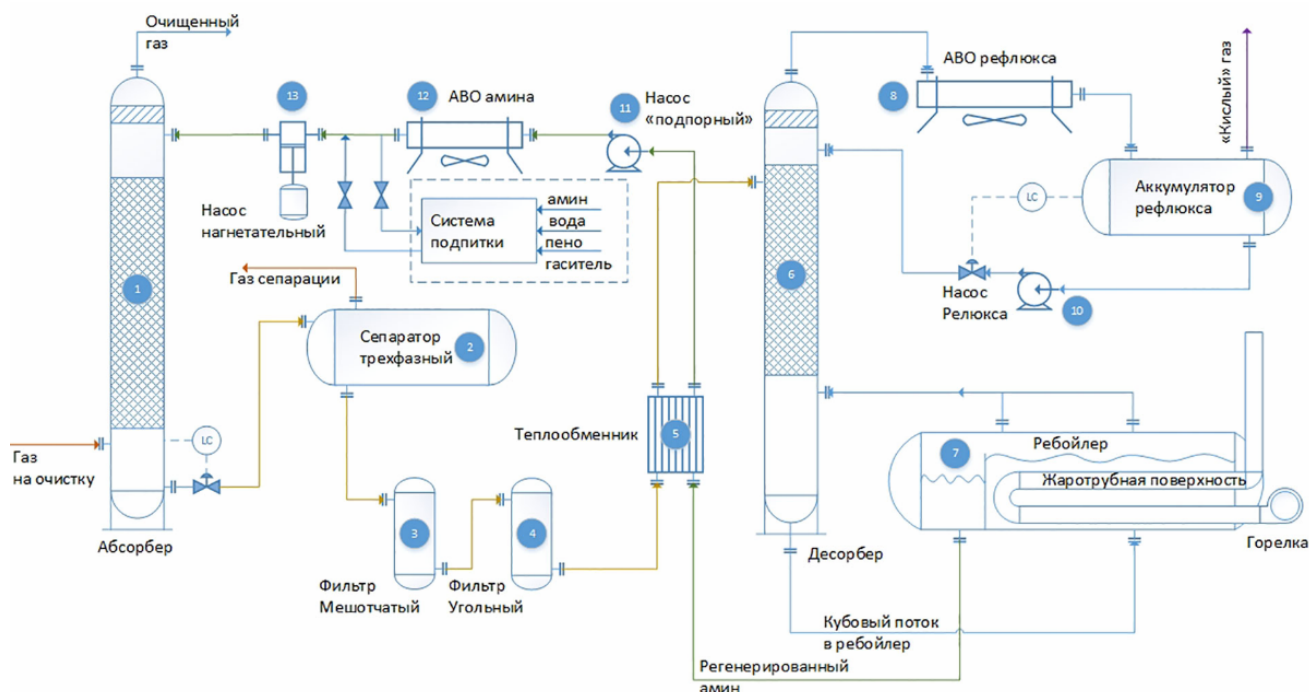


Рисунок 5.12 – Технологія фірми «ГазСерф».

Розчин аміну відводиться з нижньої частини колони за допомогою автоматичного клапана. При зниженні тиску, з цього розчину виділяють легко киплячі вуглеводні. Розділення утвореної суміші відбувається в сепараторі (2). Газ, що виділився в процесі сепарації, відводиться з верхньої частини апарату в факельну систему спалювання «кислих» газів або ж в блок термічної деструкції.

Після сепарації розчин аміну в мішкоподібному і вугільному фільтрах (3) і (4) очищається від механічних домішок.

Далі розчин насиченого аміну надходить в теплообмінник (5), де нагрівається за рахунок теплообміну з потоком регенованого аміну з ребойлера (7). Ребойлер – це горизонтальний теплообмінний апарат, що має дві робочі зони: трубний та міжтрубний простір і в кожного є свій розрахунковий

тиск, температура та матеріальне виконання. Використовується в хімічній промисловості як підігрівач (кип'ятильник) розчину низу (кубу) колони.

З теплообмінника (5) розчин аміну подається в колону-десорбер (6), в яку підводиться з ребойлера (7) гріючий пар. Джерелом тепла може бути як прямий підігрівач (газовий пальник, термоелектричний нагрівач), так і непрямий (пар або гаряче масло). АПО (апарати повітряного охолодження) рефлюксу (8) забезпечують часткову конденсацію парів з колони-десорбера, формуючи тим самим потік рефлюксу. Рефлюкс – зворотній потік рідини в порівнянні з нормальним її рухом.

Регенований амін відводиться з переливної секції ребойлера (7) і подається в теплообмінник (5) для нагріву потоку насиченого аміну, після чого підпірним насосом подається в секцію АПО аміну (12).

Охолоджений регенований амін подається в колону-абсорбер нагнітальним насосом (13).

#### **5.5.4 Матеріальний баланс абсорбції**

Схема однопотокового очищення газу від оксиду карбону (IV) розчином МЕА з продуктивністю за аміаком 600 т/добу надана на рисунку 5.4.

У подальших матеріальних і теплових розрахунках використано технологічні потоки і апаратуру цієї схеми, у якій розчин МЕА запропоновано замінити на розчин МДЕА для більш ефективного очищення.

Вихідні дані:

Продуктивність по аміаку  $P = 600$  т/добу.

Температура аМДЕА на вході  $T_{\text{вх}} = 318$  К.

Концентрація МДЕА на вході в абсорбер  $C_{\text{МДЕА}} = 35\%$  мас.

Концентрація піперазину (ПЗ) у аМДЕА  $W(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2) = 5\%$  мас.

Кінцева концентрація  $\text{CO}_2$   $W_{\text{к}}(\text{CO}_2) = 0,01\%$ .

Ступінь карбонізації розчину на вході  $x_{\text{вх}} = 0,1$ .



Ступінь карбонізації розчину на виході  $x_{\text{вих}} = 0,5$ .

Тиск у абсорбері  $P_{\text{абс}} = 2,5$  МПа або  $P'_{\text{абс}} = 25$  атм.

Діаметр абсорберу  $D = 2,54$  м.

Об'ємна доля компонентів у вихідній суміші, % [4]:

$W(\text{CO}_2) = 17,54$ ;  $W(\text{CO}) = 0,499$ ;  $W(\text{H}_2) = 61,454$ ;  $W(\text{CH}_4) = 0,269$ ;

$W(\text{N}_2) = 19,729$ ;  $W(\text{Ar}) = 0,259$ ;  $W(\text{H}_2\text{O}) = 0,25$ .

Молярні маси компонентів суміші, кг/кмоль:

$M(\text{CO}_2) = 44$ ;  $M(\text{CO}) = 28$ ;  $M(\text{H}_2) = 2$ ;  $M(\text{CH}_4) = 16$ ;  $M(\text{N}_2) = 28$ ;

$M(\text{Ar}) = 40$ ;  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ ;  $M(\text{МДЕА}) = 119$ ;  $M(\text{ПЗ}) = 96$ .

Густина газів при нормальних умовах  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>[4]:

$\rho(\text{CO}_2) = 1,964$ ;  $\rho(\text{CO}) = 1,25$ ;  $\rho(\text{H}_2) = 0,089$ ;  $\rho(\text{CH}_4) = 0,714$ ;

$\rho(\text{N}_2) = 1,25$ ;  $\rho(\text{Ar}) = 1,785$ ;  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,804$ .

Алгоритм розрахунку:

1. Витрата водню  $R$ , що необхідна для підтримання заданої продуктивності по аміаку з урахуванням надлишку 13%, що пов'язаний з його втратою на стадіях технологічного процесу виробництва аміаку, м<sup>3</sup>/добу:

$$R = \frac{\Pi \cdot 1000 \cdot 3 \cdot M(\text{H}_2) \cdot 1,13}{2 \cdot M(\text{NH}_3) \cdot \rho(\text{H}_2)},$$

де  $\Pi$  – це продуктивність за аміаком, т/добу.

$$R = \frac{600 \cdot 1000 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1,13}{2 \cdot 17 \cdot 0,089} = 1344348,98.$$

2. Витрата вихідного газу, що подається на очищення,  $V_0$ , нм<sup>3</sup>/год :

$$V_0 = \frac{R \cdot 100}{W(\text{H}_2) \cdot 24};$$

$$V_0 = \frac{1344348,98 \cdot 100}{61,454 \cdot 24} = 91148,73.$$

3. Витрата  $\text{CO}_2$ ,  $Q(\text{CO}_2)$ , м<sup>3</sup>/год:

$$Q(\text{CO}_2) = \frac{V_0 \cdot W(\text{CO}_2)}{100};$$

$$Q(\text{CO}_2) = \frac{91148.73 \cdot 17.54}{100} = 15987,49$$

$$Q''(\text{CO}_2) = Q(\text{CO}_2) \cdot \rho(\text{CO}_2):$$

$$Q''(\text{CO}_2) = 15987.49 \cdot 1.964 = 31399,43 \text{ кг/год.}$$

Аналогічно розраховуються витрати інших компонентів суміші ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

4. Витрати газу до очищення  $Q''_{\text{г}}$ , кг/год:

$$Q''_{\text{г}} = Q''(\text{CO}_2) + Q''(\text{CO}) + Q''(\text{H}_2) + Q''(\text{CH}_4) + Q''(\text{N}_2) + Q''(\text{Ar}) + Q''(\text{H}_2\text{O});$$

$$Q''_{\text{г}} = 31399,43 + 568,54 + 4985,29 + 175,07 + 22478,42 + 421,39 + 183,21 = 60211,34.$$

5. Витрати очищеного газу (в першому наближенні)  $V_{\text{к}}$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$V_{\text{к}} = \frac{V_0 \cdot (100 - W(\text{CO}_2))}{100 - W_{\text{к}}(\text{CO}_2)};$$

$$V_{\text{к}} = \frac{91148.73 \cdot (100 - 17.54)}{100 - 0.01} = 75150,44.$$

6. Кількість поглинутого  $\text{CO}_2$  в першому наближенні дорівнює зміні об'єму газу,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$\Delta V = V_0 - V_{\text{к}};$$

$$\Delta V = 91148,73 - 75150,44 = 15998,29.$$

Густина розчину МДЕА,  $\text{кг}/\text{м}^3$ :

$$\rho(\text{МДЕА}) = 1157,767 + 0,957 \cdot C_{\text{МДЕА}} - 0,533 \cdot T_{\text{вх}} = 1021,768;$$

Густина розчину ПЗ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ :

$$\rho(\text{ПЗ}) = 1157,767 + 0,957 \cdot C_{\text{ПЗ}} - 0,533 \cdot T_{\text{вх}} = 993,06.$$

Молярна концентрація водного розчину аМДЕА,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ :

$$C_{\text{м}}(\text{МДЕА}) = \frac{\rho(\text{МДЕА}) \cdot C(\text{МДЕА})}{M(\text{МДЕА}) \cdot 100};$$

$$C_{\text{м}}(\text{МДЕА}) = \frac{1021.77 \cdot 35}{119 \cdot 100} = 3,01;$$

Молярна концентрація водного розчину піперазину,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ :

$$C_{\text{м}}(\text{ПЗ}) = \frac{993.06 \cdot 5}{86 \cdot 100} = 0,58;$$

Сумарна концентрація поглиначів  $\text{CO}_2$ ,  $\text{кмоль/м}^3$ :

$$C_M(\text{aMDEA}) = C_M(\text{MDEA}) + C_M(\text{ПЗ});$$

$$C_M(\text{aMDEA}) = 3,01 + 0,58 = 3,59$$

Витрати розчину аМДЕА,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$L(\text{aMDEA}) = \frac{\Delta V}{22,4 \cdot C_M(\text{aMDEA}) \cdot (X_{\text{БУХ}} - X_{\text{ВХ}})};$$

$$L(\text{aMDEA}) = \frac{15979,97}{22,4 \cdot 3,59 \cdot (0,5 - 0,1)} = 497,82.$$

Витрати розчину аМДЕА на вході в абсорбер,  $L'$ ,  $\text{кг/год}$ :

$$L'(\text{aMDEA}) = \rho(\text{MDEA}) \cdot L(\text{aMDEA});$$

$$L'(\text{aMDEA}) = 1021,77 \cdot 497,82 = 508659,22;$$

$$L''(\text{aMDEA}) = \frac{L'(\text{aMDEA}) \cdot (C(\text{MDEA}) + C(\text{ПЗ}))}{(M(\text{MDEA}) + M(\text{ПЗ})) \cdot 100};$$

$$L''(\text{aMDEA}) = \frac{508659,22 \cdot (5 + 35)}{(86 + 119) \cdot 100} = 992,51 \text{ кмоль/год.}$$

Витрати розчину до абсорбції,  $Q''$ ,  $\text{кг/год}$ :

$$Q''(\text{aMDEA}) = \frac{L'(\text{aMDEA}) \cdot (C(\text{ПЗ}) + C(\text{MDEA}))}{100};$$

$$Q''(\text{aMDEA}) = \frac{508659,22 \cdot (5 + 35)}{100} = 203463,69;$$

В аМДЕА 5% мас належить піперазину, отже, його витрата,  $\text{кг/год}$ :

$$L'(\text{ПЗ}) = w(\text{ПЗ}) \cdot L'(\text{aMDEA});$$

$$L'(\text{ПЗ}) = 5 \cdot 203463,69 / 100 = 10173,18.$$

7. Витрати  $\text{CO}_2$  з розчином аМДЕА до абсорбції,  $B'(\text{CO}_2)$ ,  $\text{кг/год}$ :

$$B'(\text{CO}_2) = X_{\text{ВХ}} \cdot L''(\text{aMDEA}) \cdot M(\text{CO}_2);$$

$$B'(\text{CO}_2) = 0,1 \cdot 992,51 \cdot 44 = 4367,03.$$

Витрати  $\text{H}_2\text{O}$  з розчином до абсорбції,  $B'(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{кг/год}$ :

$$B'(\text{H}_2\text{O}) = L'(\text{aMDEA}) - Q''(\text{aMDEA}) - B'(\text{CO}_2);$$

$$B'(\text{H}_2\text{O}) = 508659,22 - 203463,69 - 4367,03 = 300828,51.$$

Витрати  $\text{H}_2\text{O}$  з розчином до абсорбції,  $B(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$B(H_2O) = \frac{B'(H_2O)}{1000} = 300,83.$$

8. Витрати  $CO_2$  з газом після очищення,  $D(CO_2)$ ,  $m^3/год$ :

$$D(CO_2) = \frac{V_k \cdot W_k(CO_2)}{100};$$

$$D(CO_2) = \frac{75150,44 \cdot 0,01}{100} = 7,52.$$

Витрати  $CO_2$  з газом після очищення,  $D'(CO_2)$ ,  $кг/год$ :

$$D'(CO_2) = D(CO_2) \cdot \rho(CO_2);$$

$$D'(CO_2) = 7,52 \cdot 1,964 = 14,76.$$

Кількість поглинутого  $CO_2$   $\Pi(CO_2)$ ,  $m^3/год$ :

$$\Pi(CO_2) = \frac{W(CO_2) \cdot V_0}{100} - D(CO_2);$$

$$\Pi(CO_2) = \frac{17,54 \cdot 91148,73}{100} - 7,52 = 15979,97.$$

Кількість поглинутого  $CO_2$   $\Pi'(CO_2)$ ,  $кг/год$ :

$$\Pi'(CO_2) = \Pi(CO_2) \cdot \rho(CO_2);$$

$$\Pi'(CO_2) = 15979,97 \cdot 1,964 = 31384,67.$$

Ітераційний розрахунок організувати з п.6: привласнити у відповідній комірці  $\Delta V = \Pi(CO_2)$ .

9. Кількість абсорбованих компонентів газової суміші при робочих умовах далі визначається за їх розчинністю у воді при нормальних умовах – перша цифра в чисельнику.

Кількість поглинутого  $CO$ ,  $\Pi(CO)$ ,  $m^3/год$ :

$$\Pi(CO) = \frac{0,0165 \cdot B(H_2O) \cdot 273 \cdot P'_{абс} \cdot W(CO)}{T_{ex} \cdot 100} = 0,53;$$

де  $B(H_2O) = 300,83 \text{ } m^3/год$ ,

$P'_{абс} = 25 \text{ атм}$ ;

$$\Pi'(CO) = \Pi(CO) \cdot \rho(CO);$$

$$\Pi'(CO) = 0,53 \cdot 1,25 = 0,66 \text{ } кг/год.$$

Кількість поглинутого  $H_2$ ,  $\Pi(H_2)$ ,  $m^3/год$ :

$$\Pi(\text{H}_2) = \frac{0.0153 \cdot B(\text{H}_2\text{O}) \cdot 273 \cdot P'_{abc} \cdot W(\text{H}_2)}{T_{ex} \cdot 100} = 60,71;$$

$$\Pi'(\text{H}_2) = \Pi(\text{H}_2) \cdot \rho(\text{H}_2); \Pi'(\text{H}_2) = 60,71 \cdot 0,089 = 5,40 \text{ кг/год.}$$

Кількість поглинутого  $\text{CH}_4$ ,  $\Pi(\text{CH}_4)$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$\Pi(\text{CH}_4) = \frac{0.02369 \cdot B(\text{H}_2\text{O}) \cdot 273 \cdot P'_{abc} \cdot W(\text{CH}_4)}{T_{ex} \cdot 100} = 0,41;$$

$$\Pi'(\text{CH}_4) = \Pi(\text{CH}_4) \cdot \rho(\text{CH}_4); \Pi'(\text{CH}_4) = 0,41 \cdot 0,714 = 0,29 \text{ кг/год.}$$

Кількість поглинутого  $\text{N}_2$ ,  $\Pi(\text{N}_2)$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$\Pi(\text{N}_2) = \frac{0.011 \cdot B(\text{H}_2\text{O}) \cdot 273 \cdot P'_{abc} \cdot W(\text{N}_2)}{T_{ex} \cdot 100} = 14,01;$$

$$\Pi'(\text{N}_2) = \Pi(\text{N}_2) \cdot \rho(\text{N}_2);$$

$$\Pi'(\text{N}_2) = 14,01 \cdot 1,25 = 17,51 \text{ кг/год.}$$

Кількість поглинутого  $\text{Ar}$ ,  $\Pi(\text{Ar})$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$\Pi(\text{Ar}) = \frac{0.0252 \cdot B(\text{H}_2\text{O}) \cdot 273 \cdot P'_{abc} \cdot W(\text{Ar})}{T_{ex} \cdot 100} = 0,42;$$

$$\Pi'(\text{Ar}) = \Pi(\text{Ar}) \cdot \rho(\text{Ar}); \Pi'(\text{Ar}) = 0,42 \cdot 1,785 = 0,75 \text{ кг/год.}$$

10. Витрати  $\text{CO}$  після очищення  $\text{Д}(\text{CO})$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$\text{Д}(\text{CO}) = \text{Q}(\text{CO}) - \Pi(\text{CO}); \text{Д}(\text{CO}) = 454,83 - 0,53 = 454,3;$$

$$\text{Д}'(\text{CO}) = \text{Д}(\text{CO}) \cdot \rho(\text{CO}); \text{Д}'(\text{CO}) = 454,3 \cdot 1,25 = 567,88 \text{ кг/год.}$$

Аналогічно розраховують витрати  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  і  $\text{Ar}$  після очищення.

11. Тиск пари води  $P(\text{H}_2\text{O})$  в газі після очищення визначають за наступним рівнянням, атм:

$$P(\text{H}_2\text{O}) = \frac{e^{20.4897 - (5156/T_{ex})}}{760} = 0,095.$$

Молярна частка  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $N(\text{H}_2\text{O})$ , в очищеному газі складає:

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P'_{abc}}; N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.095}{25} = 0,0038$$

Витрати  $\text{H}_2\text{O}$  в очищеному газі,  $\text{Д}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$\text{Д}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V_k \cdot N(\text{H}_2\text{O})}{1 - N(\text{H}_2\text{O})};$$

$$D(H_2O) = \frac{75150.44 \cdot 0.0038}{1 - 0.0038} = 285,63;$$

$$D'(H_2O) = \frac{D(H_2O) \cdot 18}{22,4} = 229,53 \text{ кг/год.}$$

Таким чином випарилось, кг/год.:

$$\Delta D = Q''(H_2O) - D'(H_2O); \Delta D = 183,21 - 229,53 = -46,32.$$

В той час, як при використанні розчину МЕА водяна пара сконденсувалась (див. розрахунки для МЕА).

Таблиця 5.39 – Матеріальний баланс процесу очищення по газу

Прихід				
Компонент	нм <sup>3</sup> /год	%	кг/год	%
CO <sub>2</sub>	Q(CO <sub>2</sub> )		Q''(CO <sub>2</sub> )	
CO	Q(CO)		Q''(CO)	
H <sub>2</sub>	Q(H <sub>2</sub> )		Q''(H <sub>2</sub> )	
CH <sub>4</sub>	Q(CH <sub>4</sub> )		Q''(CH <sub>4</sub> )	
N <sub>2</sub>	Q(N <sub>2</sub> )		Q''(N <sub>2</sub> )	
Ar	Q(Ar)		Q''(Ar)	
H <sub>2</sub> O	Q(H <sub>2</sub> O)		Q''(H <sub>2</sub> O)	
Сума	Σ	Σ	Σ	Σ
Витрата				
Компонент	нм <sup>3</sup> /год	%	кг/год	%
CO <sub>2</sub>	D(CO <sub>2</sub> )		D''(CO <sub>2</sub> )	
CO	Q(CO)-Π(CO)		D''(CO)	
H <sub>2</sub>	Q(H <sub>2</sub> )-Π(H <sub>2</sub> )		D''(H <sub>2</sub> )	
CH <sub>4</sub>	Q(CH <sub>4</sub> )-Π(CH <sub>4</sub> )		D''(CH <sub>4</sub> )	
N <sub>2</sub>	Q(N <sub>2</sub> )-Π(N <sub>2</sub> )		D''(N <sub>2</sub> )	
Ar	Q(Ar)-Π(Ar)		D''(Ar)	
H <sub>2</sub> O	D(H <sub>2</sub> O)		D''(H <sub>2</sub> O)	
Сума	Σ	Σ	Σ	Σ

Таблиця 5.39а – Матеріальний баланс процесу очищення по газу (контрольний розрахунок)

Прихід
--------

Компонент	нм <sup>3</sup> /год	%	кг/год	%
CO <sub>2</sub>	15987,49	17,54	31399,43	52,15
CO	454,83	0,50	568,54	0,94
H <sub>2</sub>	56014,54	61,45	4985,29	8,28
CH <sub>4</sub>	245,19	0,27	175,07	0,29
N <sub>2</sub>	17982,73	19,73	22478,42	37,33
Ar	236,08	0,26	421,39	0,70
H <sub>2</sub> O	227,87	0,25	183,21	0,30
Сума	91148,73	100,00	60211,34	100,00
Витрата				
Компонент	нм <sup>3</sup> /год	%	кг/год	%
CO <sub>2</sub>	7,52	0,010	14,76	0,05
CO	454,30	0,605	567,88	1,97
H <sub>2</sub>	55953,83	74,456	4979,89	17,26
CH <sub>4</sub>	244,78	0,326	174,77	0,61
N <sub>2</sub>	17968,72	23,910	22460,90	77,86
Ar	235,65	0,314	420,64	1,46
H <sub>2</sub> O	285,63	0,380	229,53	0,80
Сума	75150,44	100,00	28848,37	100,00

12. Витрати газу після очищення  $D_r$ , м<sup>3</sup>/год:

$$D_r = D(H_2O) + D(CO) + D(CO_2) + D(H_2) + D(CH_4) + D(N_2) + D(Ar);$$

$$D_r = 285,63 + 454,3 + 7,52 + 55953,83 + 244,78 + 17968,72 + 235,65 = 75150,44.$$

Необхідний (у разі відхилення  $D_r$  від  $V_k$  більше ніж на 0,5%) ітераційний розрахунок організувати з п. 5: привласнити у відповідній комірці  $V_k = D_r$ .

Кількість поглинутих компонентів суміші  $\Pi'_{\text{комп}}$ , кг/год:

$$\Pi'_{\text{комп}} = \Pi'(CO) + \Pi'(CO_2) + \Pi'(H_2) + \Pi'(CH_4) + \Pi'(N_2) + \Pi'(Ar);$$

$$\Pi'_{\text{комп}} = 0,66 + 31384,67 + 5,40 + 0,29 + 17,51 + 0,75 = 31409,29.$$

Витрати розчину аМДЕА на виході із абсорбера  $\Phi(\text{аМДЕА})$ , кг/год:

$$\Phi(\text{аМДЕА}) = \Pi'_{\text{комп}} + L'(\text{аМДЕА}) + \Delta D;$$

$$\Phi(\text{аМДЕА}) = 31409,29 + 508659,22 + (-46,32) = 540022,19.$$

Таблиця 5.40 - Матеріальний баланс процесу очищення по аМДЕА

Прихід аМДЕА			Витрата аМДЕА		
Компонент	кг/год	%	Компонент	кг/год	%
аМДЕА	$Q''(\text{аМДЕА})$		аМДЕА	$Q''(\text{аМДЕА})$	
в т. ч. МДЕА	$35 \cdot Q''(\text{аМДЕА}) / 100$		в т. ч. МДЕА	$35 \cdot Q''(\text{аМДЕА}) / 100$	
ПЗ	$5 \cdot Q''(\text{аМДЕА}) / 100$		ПЗ	$5 \cdot Q''(\text{аМДЕА}) / 100$	
H <sub>2</sub> O	$B'(\text{H}_2\text{O})$		H <sub>2</sub> O	$B'(\text{H}_2\text{O}) + \Delta D$	
CO <sub>2</sub>	$B'(\text{CO}_2)$		CO <sub>2</sub>	$P'(\text{CO}_2) + B'(\text{CO}_2)$	
			CO	$P'(\text{CO})$	
			H <sub>2</sub>	-/-	
			CH <sub>4</sub>	-/-	
			N <sub>2</sub>	-/-	
			Ar	-/-	
Сума	$\Sigma$	$\Sigma$	Сума	$\Sigma$	$\Sigma$

Таблиця 5.40а - Матеріальний баланс процесу очищення по аМДЕА (контрольний розрахунок)

Прихід аМДЕА			Витрата аМДЕА		
Компонент	кг/год	%	Компонент	кг/год	%
аМДЕА	203463,69	40,0	аМДЕА	203463,69	37,68
в т. ч. МДЕА	71212,29	35	в т. ч. МДЕА	71212,29	32,68
ПЗ	10173,18437	5	ПЗ	10173,18437	5
H <sub>2</sub> O	300828,51	59,1	H <sub>2</sub> O	300782,19	55,70
CO <sub>2</sub>	4367,03	0,9	CO <sub>2</sub>	35751,69	6,62
			CO	0,66	0,0001
			H <sub>2</sub>	5,40	0,0010
			CH <sub>4</sub>	0,29	0,0001
			N <sub>2</sub>	17,51	0,0032
			Ar	0,75	0,0001
Сума	508659,22	100	Сума	540022,19	100,00

В витратах не враховують хімічну взаємодію CO<sub>2</sub> з МДЕА і піперазином з утворенням гідрокарбонатів. Кількість абсорбованого оксиду карбону (IV)



надається у вигляді окремої статті. Такий кількісний підхід спрощує розрахунки, включаючи регенерацію відпрацьованого розчину.

### 5.5.5 Тепловий баланс абсорбції

Розрахунок теплового балансу процесу очищення зводиться до розрахунку температури розчину на виході із абсорбера  $T_{\text{вих}}$ , К:

$$T_{\text{вих}} = T_{\text{вх}} + \frac{\Pi(\text{CO}_2) \cdot Q}{\Phi(a\text{MDEA}) \cdot 22.4 \cdot C_{\text{MDEA}}};$$

де  $Q$  – тепловий ефект абсорбції ( $Q = 1216$  кДж/кг  $\text{CO}_2$ ),

$C_{\text{MDEA}}$  – середня теплоємність розчину аМДЕА

( $C_{\text{ср}} = 3,2$  кДж/(кг·К))

$$T_{\text{вих}} = 318 + \frac{15979.97 \cdot 1216}{540022.19 \cdot 22.4 \cdot 3.2} = 340,1.$$

Отже, розігрів розчину складає:  $340 - 318 = 22$  К.

### 5.5.6 Розрахунок регенерації розчину метилдіетаноламіну

#### 5.5.6.1 Матеріальний баланс

Вихідні дані:

Температура газу на виході із сепаратору 2:  $t = 50$  °С;

тиск насиченої пари при  $t = 50$  °С:  $P_2^{**} = 55,2$  мм.рт.ст.;

тиск на виході із сепаратору 2:  $P_2 = 1,6$  атм.

Температура газу на виході з верхньої тарілки:  $t = 100$  °С;

тиск насиченої пари при  $t = 100$  °С:  $P_3^* = 760$  мм.рт.ст. ;

Температура газу на виході з регенератору 3 (т.Г):  $t = 90$  °С;

тиск насиченої пари при  $t = 90$  °С:  $P_3^{**} = 356,2$  мм.рт.ст. ;

тиск на виході з регенератору 3:  $P_3 = 1,62$  атм.

Таблиця 5.41 – Зведений матеріальний баланс очищення газу

Прихід				
Компонент	кг/год	% мас	м <sup>3</sup> /год	% об

Газ, у т.ч.:	60211,34	100,00	91148,73	100,00
– CO <sub>2</sub>	31399,43	52,15	15987,49	17,54
– CO	568,54	0,94	454,83	0,50
– H <sub>2</sub>	4985,29	8,28	56014,54	61,45
– CH <sub>4</sub>	175,07	0,29	245,19	0,27
– N <sub>2</sub>	22478,42	37,33	17982,73	19,73
– Ar	421,39	0,70	236,08	0,26
– H <sub>2</sub> O	183,21	0,30	227,87	0,25
Розчин:	508659,22	100,00	-	-
– аМДЕА, в т. ч.	203463,69	40,0	-	-
МДЕА	71212,29	35		
ПЗ	10173,18437	5	-	-
– H <sub>2</sub> O	300828,51	59,14	-	-
– CO <sub>2</sub>	4367,03	0,86	-	-
Всього:	568870,563	100,00	91148,73	100
Витрати				
Компонент	кг/год	% мас	м <sup>3</sup> /год	% об
Газ, у т.ч.:	28848,37	100,00	75150,44	100,00
– CO <sub>2</sub>	14,76	0,05	7,515	0,01
– CO	567,88	1,97	454,301	0,60
– H <sub>2</sub>	4979,89	17,26	55953,834	74,46
– CH <sub>4</sub>	174,77	0,61	244,779	0,33
– N <sub>2</sub>	22460,90	77,86	17968,721	23,91
– Ar	420,64	1,46	235,654	0,31
– H <sub>2</sub> O	229,53	0,80	285,634	0,38
Розчин	540022,19		-	-
– аМДЕА, в т.ч.:	203463,69	37,68	-	-
МДЕА	71212,29	32,68		
ПЗ	10173,18437	5	-	-
– H <sub>2</sub> O	300782,19	55,70	-	-
– CO <sub>2</sub>	35751,69	6,62	-	-
– CO	0,66	0,0001	-	-
– H <sub>2</sub>	5,40	0,0010	-	-
– CH <sub>4</sub>	0,29	0,0001	-	-
– N <sub>2</sub>	17,51	0,0032	-	-
– Ar	0,75	0,0001	-	-

Всього:	568870,563	100,00	75150,44	100,00
---------	------------	--------	----------	--------

Ступінь карбонізації розчину на вході в абсорбер в точці А, кмольСО<sub>2</sub>/кмольМДЕА:

$$\alpha_0 = \frac{m_0 CO_2 \cdot (M_{ПЗ} + M_{МДЕА})}{M_{CO_2} \cdot m_0 aMDEA},$$

де  $m_0 CO_2$  - маса СО<sub>2</sub>, яку містить розчин аМДЕА на вході в абсорбер;

$m_0 MDEA$  - маса аМДЕА,

$M_{MEA}$  - молярна маса МДЕА,

$M_{ПЗ}$  - молярна маса ПЗ .

$$\alpha_0 = \frac{4367.03 \cdot (86 + 119)}{44 \cdot 203463.7} = 0,1.$$

Ступінь карбонізації в точці Б, кмольСО<sub>2</sub>/кмольМДЕА:

$$\alpha_1 = \frac{m_1 CO_2 \cdot M_{МДЕА}}{M_{CO_2} \cdot (m_1 aMDEA - m_0 ПЗ)},$$

де  $m_1 CO_2$  - маса СО<sub>2</sub>, яку містить розчин аМДЕА на виході з абсорберу;

$M_{CO_2}$  - молярна маса СО<sub>2</sub>;  $m_1 MDEA$  - маса аМДЕА.

$$\alpha_1 = \frac{35751.69 \cdot 119}{44 \cdot (203463.69 - 10173.18)} = 0,5.$$

Склад сухого газу на виході із сепаратору (т. В) надано у таблиці 5.42.

Таблиця 5.42 – Склад сухого газу на виході із сепаратору у т. В

Склад сухого газу на виході із сепаратору
---

Компонент:	кг/год	% мас	м <sup>3</sup> /год	% об
– CO <sub>2</sub>	П''(CO <sub>2</sub> )		П'(CO <sub>2</sub> )·22,4/М(CO <sub>2</sub> )	
– CO	П''(CO)		П'(CO)·22,4/М(CO)	
– H <sub>2</sub>	П''(H <sub>2</sub> )		П'(H <sub>2</sub> )·22,4/М(H <sub>2</sub> )	
– CH <sub>4</sub>	П''(CH <sub>4</sub> )		П'(CH <sub>4</sub> )·22,4/М(CH <sub>4</sub> )	
– N <sub>2</sub>	П''(N <sub>2</sub> )		П'(N <sub>2</sub> )·22,4/М(N <sub>2</sub> )	
– Ar	П''(Ar)		П'(Ar)·22,4/М(Ar)	
Всього:	Σ	Σ	Σ	Σ

Таблиця 5.42а – Склад сухого газу на виході із сепаратору у т. В (контрольний розрахунок)

Склад сухого газу на виході із сепаратору				
Компонент:	кг/год	% мас	м <sup>3</sup> /год	% об
– CO <sub>2</sub>	31384,67	99,92	15977,65	99,53
– CO	0,66	0,0021	0,53	0,0033
– H <sub>2</sub>	5,40	0,0172	60,51	0,3769
– CH <sub>4</sub>	0,29	0,0009	0,41	0,0026
– N <sub>2</sub>	17,51	0,0558	14,01	0,0873
– Ar	0,75	0,0024	0,42	0,0026
Всього:	31409,29	100,00	16053,54	100,00

Вологість газу на виході із сепаратору поз. 2, частка:

$$N = \frac{P_2^*}{P_2} = \frac{V_2}{V_g + V_2}; \quad N = \frac{55,2}{1,6 \cdot 760} = 0,045,$$

звідки при відомому значенні витрати сухого газу ( $V_g = 16053,54$  м<sup>3</sup>/год) визначаємо витрату водяної пари, м<sup>3</sup>/год:

$$V_2 = \frac{N \cdot V_g}{1 - N}, \quad V_2 = \frac{0,045 \cdot 16053,54}{1 - 0,045} = 763,40.$$

Таблиця 5.43 – Склад вологого газу на виході із сепаратору у т. В

Склад вологого газу на виході із сепаратору				
Компонент:	кг/год	% мас	м <sup>3</sup> /год	% об
– CO <sub>2</sub>	П''(CO <sub>2</sub> )		П'(CO <sub>2</sub> )·22,4/М(CO <sub>2</sub> )	
– CO	П''(CO)		П'(CO)·22,4/М(CO)	
– H <sub>2</sub>	П''(H <sub>2</sub> )		П'(H <sub>2</sub> )·22,4/М(H <sub>2</sub> )	
– CH <sub>4</sub>	П''(CH <sub>4</sub> )		П'(CH <sub>4</sub> )·22,4/М(CH <sub>4</sub> )	
– N <sub>2</sub>	П''(N <sub>2</sub> )		П'(N <sub>2</sub> )·22,4/М(N <sub>2</sub> )	
– Ar	П''(Ar)		П'(Ar)·22,4/М(Ar)	
– H <sub>2</sub> O	V <sub>2</sub> ·М(H <sub>2</sub> O)/22,4		V <sub>2</sub>	
Всього:	Σ	Σ	Σ	Σ

Таблиця 5.43а – Склад вологого газу на виході із сепаратору у т. В (контрольний розрахунок)

Компонент:	кг/год	% мас	м <sup>3</sup> /год	% об
– CO <sub>2</sub>	31384,67	98,01	15977,65	95,01
– CO	0,66	0,0021	0,53	0,0032
– H <sub>2</sub>	5,40	0,0169	60,51	0,3598
– CH <sub>4</sub>	0,29	0,0009	0,41	0,0024
– N <sub>2</sub>	17,51	0,0547	14,01	0,0833
– Ar	0,75	0,0023	0,42	0,0025
– H <sub>2</sub> O	613,45	1,92	763,40	4,54
Всього:	32022,74	100,00	16816,94	100,00

Відносна вологість газу на виході з регенератору поз. 3, частка:

$$N = \frac{P_3^*}{P_3} = \frac{V_3}{Vg + V_3}; \quad N = \frac{760}{1.62 \cdot 760} = 0,617,$$

звідки при відомому значенні витрати сухого газу (Vg=16053,54 м<sup>3</sup>/год) визначаємо витрату водяної пари, м<sup>3</sup>/год:

$$V_3 = \frac{N \cdot Vg}{1 - N}, \quad V_3 = \frac{0.617 \cdot 16053.54}{1 - 0.617} = 25892.80.$$

Таблиця 5.44 - Склад вологого газу на виході з регенератору

Компонент:	кг/год	% мас	м <sup>3</sup> /год	% об
– CO <sub>2</sub>	П''(CO <sub>2</sub> )		П'(CO <sub>2</sub> )·22,4/М(CO <sub>2</sub> )	
– CO	П''(CO)		П'(CO)·22,4/М(CO)	
– H <sub>2</sub>	П''(H <sub>2</sub> )		П'(H <sub>2</sub> )·22,4/М(H <sub>2</sub> )	
– CH <sub>4</sub>	П''(CH <sub>4</sub> )		П'(CH <sub>4</sub> )·22,4/М(CH <sub>4</sub> )	
– N <sub>2</sub>	П''(N <sub>2</sub> )		П'(N <sub>2</sub> )·22,4/М(N <sub>2</sub> )	
– Ar	П''(Ar)		П'(Ar)·22,4/М(Ar)	
– H <sub>2</sub> O	V <sub>3</sub> ·М(H <sub>2</sub> O)/22,4		V <sub>3</sub>	
Всього:	Σ	Σ	Σ	Σ

Таблиця 5.44а - Склад вологого газу на виході з регенератору (контрольний розрахунок)

Компонент:	кг/год	% мас	м <sup>3</sup> /год	% об
– CO <sub>2</sub>	31384,67	60,11	15977,65	38,09
– CO	0,66	0,0013	0,53	0,0013
– H <sub>2</sub>	5,40	0,0103	60,51	0,1443
– CH <sub>4</sub>	0,29	0,0006	0,41	0,0010
– N <sub>2</sub>	17,51	0,0335	14,01	0,0334
– Ar	0,75	0,0014	0,42	0,0010
– H <sub>2</sub> O	20806,71	39,85	25892,80	61,73
Всього:	52216,01	100,00	41946,34	100,00

Кількість сконденсованої води між регенератором і сепаратором, м<sup>3</sup>/год:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = V_3 - V_2,$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 25892,8 - 763,40 = 25129,40.$$

#### 5.5.6.2 Тепловий баланс

Вихідні дані:

середня теплоємність розчину аМДЕА, кДж/(кг·К):  $C_{p\text{ср}} = 3,2$ ;

теплоємність пари на виході з регенератору (т. Г), кДж/(кмоль·К):

$$C_{p3} = 35;$$

температура розчину аМДЕА на виході з абсорбера, °С:  $t_1 = 67$ ;

температура розчину аМДЕА на вході в регенератор, °C:  $t_{\text{вх}} = 100$ ;  
 температура розчину після кип'ятильника аМДЕА, °C:  $t_{\text{вих}} = 120$ ;  
 температура конденсату на виході сепаратору поз. 2, °C:  $t_4 = 50$ ;  
 теплота десорбції CO<sub>2</sub>, кДж/кг CO<sub>2</sub>:  $Q_{\text{CO}_2} = 1216$ ;  
 теплота випаровування води в регенераторі, кДж/кг:  $Q_{\text{вип}} = 2200$ .

Алгоритм розрахунку:

Розрахунок теплового балансу зводиться до визначення температури регенованого розчину аМДЕА на виході з теплообмінника поз. 6 ( $t_{\text{тепл}}$ ), а також витрат насиченої пари ( $G_{\text{п}}$ ), що подається в кип'ятильник аМДЕА.

З рівняння теплового балансу теплообмінника поз. 6:

$$G_1 \cdot t_1 \cdot C_{\text{рсер}} + G_0 \cdot t_{\text{вих}} \cdot C_{\text{рсер}} = G_1 \cdot t_{\text{вх}} \cdot C_{\text{рсер}} + G_0 \cdot t_{\text{тепл}} \cdot C_{\text{рсер}}$$

визначимо  $t_{\text{тепл}}$ , °C (прийнято однакову середню теплоємність для розчинів):

$$t_{\text{тепл}} = \frac{G_1 \cdot t_1 + G_0 \cdot t_{\text{вих}} - G_1 \cdot t_{\text{вх}}}{G_0};$$

$$t_{\text{тепл}} = \frac{540022,19 \cdot 70 + 508659,22 \cdot 120 - 540022,19 \cdot 100}{508659,22} = 88,15.$$

Основними статтями приходу теплового балансу є:

- теплота, що вноситься з розчином аМДЕА, кДж:

$$Q_1 = G_1 \cdot t_{\text{вх}} \cdot C_{\text{рсер}};$$

$$Q_1 = 540022,19 \cdot 100 \cdot 3,2 = 172807102;$$

- теплота конденсату – флегми (в т. Д), кДж:

$$Q_4 = (m_3 - m_2) \cdot t_4 \cdot C_{\text{рводи}};$$

$$Q_4 = (20806,71 - 613,45) \cdot 50 \cdot 4,19 = 4230489,53,$$

де  $C_{\text{рводи}}$  - середня теплоємність води, кДж/(кг·°C):  $C_{\text{рводи}} = 4,19$ ;

- теплота  $Q_{\text{п}}$ , що вноситься з насиченою парою, кДж: визначається як невідоме з теплового балансу.

Основними статтями витрат теплового балансу є:

- теплота, що виноситься вологим газом з регенератору (т. Г), кДж:

$$Q_3 = V \cdot t_{\text{вх}} \cdot C_{\text{р3}} / 22,4;$$

$$Q_3 = 41946,34 \cdot 100 \cdot 35 / 22,4 = 6554114,97;$$

- теплота реакції десорбції CO<sub>2</sub> і випаровування води, кДж:

$$Q_5 = Q_{CO_2} \cdot (m_1 - m_0) + Q_{вип} \cdot m_3;$$

$$Q_5 = 1216 \cdot (35751,69 - 4367,03) + 2200 \cdot 20806,71 = 38163753,2 + 45774771,19;$$

- теплота, що виноситься регенованим розчином аМДЕА, кДж:

$$Q_6 = G_0 \cdot t_{вих} \cdot C_{p_{сер}};$$

$$Q_6 = 508659,22 \cdot 120 \cdot 3,2 = 162770950;$$

- втрати теплоти (прийняти 5 % від приходу), кДж:

$$Q_{втр} = (Q_1 + Q_4 + Q_{п}) \cdot 0,05 = 13329662,6$$

Таким чином, з рівняння теплового балансу

$$Q_1 + Q_4 + Q_{п} = Q_3 + Q_5 + Q_6 + Q_{втр}.$$

визначається теплота, що вноситься у кип'ятильник МДЕА конвертованим газом, кДж:

$$Q_{п} = (Q_3 + Q_5 + Q_6 - 0,95 \cdot Q_1 - 0,95 \cdot Q_4) / 0,95 = 89555660,34.$$

Таблиця 5.45 – Тепловий баланс регенератору

Прихід	кДж	%
теплота з розчином аМДЕА	Q <sub>1</sub>	
теплота конденсату – флегми	Q <sub>4</sub>	
теплота з насиченою парою	Q <sub>п</sub>	
Всього	Σ	Σ
Витрата	кДж	%
Теплота з вологим газом	Q <sub>3</sub>	
теплота десорбції CO <sub>2</sub>	Q <sub>5д</sub>	
теплота випаровування води	Q <sub>5в</sub>	
теплота регенованого розчину	Q <sub>6</sub>	
втрати теплоти	Q <sub>втр</sub>	5,00
Всього	Σ	Σ

Отже, витрати теплоти на 1 м<sup>3</sup> абсорбованого CO<sub>2</sub> складає, кДж/м<sup>3</sup>:

$$q_{п} = 89555660,34 / 15977,65 = 5605,06.$$



Це дещо більше, ніж  $3770 \text{ кДж/м}^3$  – найкращий показник за промисловими даними [3]. Зауважимо, що розрахунком не враховано десорбція частини  $\text{CO}_2$  і випаровування певної кількості води при дроселюванні з 25 до 1,6 атм. Врахування цього процесу зменшить витрати теплоти.

Таблиця 5.45а – Тепловий баланс регенератору (контрольний розрахунок)

Прихід	кДж/год	%
теплота з розчином аМДЕА	172807102	64,82
теплота конденсату – флегми	4230489,526	1,59
теплота з конвертованим газом	89555660,34	33,59
Всього	266593251,9	100,00
Витрата	кДж/год	%
Теплота з вологим газом	6554114,966	2,46
теплота десорбції $\text{CO}_2$	38163753,2	14,32
теплота випаровування води	45774771,19	17,17
теплота регенерованого розчину	162770950	61,06
втрати теплоти	13329662,6	5,00
Всього	266593251,9	100

## 6 ТОНКЕ ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОГОЛІЧНОГО ГАЗУ ВІД ОКСИДІВ КАРБОНУ

### 6.1 ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Після очищення газу розчинами моноетаноламіну, поташу або метилдіетаноламіну конвертований газ містить в своєму складі 0,03-0,05% (об.) оксиду карбону (IV), що вимагає проведення більш тонкого очищення газів. Крім того, при абсорбційному очищенні від  $\text{CO}_2$  майже не видаляється оксид карбону (II), вміст якого в технологічних газах може складати 0,3-4% (об.). Кисневмісні сполуки ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  та  $\text{O}_2$ ) у технологічному газі діють на каталізатори синтезу аміаку як отрута, знижуючи їх активність. Зокрема,  $\text{CO}$  утворює пентакарбоніл заліза  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Оксид карбону (IV) окислює залізо і може утворювати карбамат у реакції з аміаком.

Таблиця 6.1 - Склад технологічного газу після очищення від  $\text{CO}_2$

Компонент	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$
Вміст, %	73-75	23-25	0,3-0,4	0,3-0,8	Не більше 0,1

Допустимий вміст різних кисневмісних домішок в азотоводневій суміші, яка направляється на синтез аміаку, не повинен перевищувати 20 ppm (мільйонна частка,  $\text{cm}^3/\text{m}^3$ ) Вимоги до складу технологічного газу наведено в таблиці 6.2:

Таблиця 6.2 – Вимоги до складу технологічного газу

Компонент	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{CO}$	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$ (пар)
Вміст	Не менше 70%	Не менше 30%	Не більше 0,1%	10–20ppm	10–20ppm	2 – 5ppm	2 – 5ppm

Кисень після парової конверсії оксиду карбону (II) повністю відсутній, а водяна пара конденсується при охолодженні і, при необхідності, газ висушують за допомогою адсорбентів.

Методи гідрування CO і CO<sub>2</sub> мають багато спільного, тому очищення газу від кисневмісних речовин майже завжди поєднують в одному апараті і застосовують одні й ті ж або подібні каталізатори. Найбільш часто зустрічаються виробництва, засновані на паровому риформінгу, для якого застосовується комбінація високо- і низькотемпературних каталізаторів конверсії CO з абсорбцією оксиду карбону (IV). Наступною стадією є метанування, де здійснюється доочищення газу від оксидів карбону. Метанування - простий процес, який здійснюється на невеликій установці і на відносно недорогому каталізаторі.

Каталітичний спосіб очищення газу від кисневмісних сполук заснований на процесі їх гідрування з утворенням метану як інертної домішки і проходить за реакціями:



Обидві реакції оборотні, однак при протіканні в бік утворення кінцевих продуктів є екзотермічними, тому відповідно до термодинаміки протікають в певних інтервалах температур. В інтервалі температур до 673 К реакції можна вважати практично незворотними і протікають з повною переробкою оксидів карбону. Цьому, насамперед, сприяє великий надлишок водню. При цьому теоретично можливе виділення теплоти після гідрування 1% (об.) (CO + CO<sub>2</sub>) здатне підвищити температуру в зоні реакції на 70-80 К.

Зміна рівноважного складу газу в процесі гідрування досягається також за рахунок збільшення тиску, оскільки реакції протікають зі зменшенням числа молей реагуючих і одержаних компонентів.

На кінетику протікання процесу найбільший вплив, крім температури і тиску, надають каталізатори. Найбільш ефективні нікель-алюмінієві каталізуючі системи [30-50% (мас.) NiO], які, як і при паровій конверсії метану, повинні мати високу активну поверхню, термостійкість і міцність. Активний стан каталізаторів гідрування досягається після активації в відновлювальному

середовищі. Після відновлення каталізатор повинен працювати при температурі 523-673 К, тиску до 29,6 МПа і об'ємній швидкості 6000 - 20000 год<sup>-1</sup>.

Більшість промислових каталізаторів метанування містять активний нікель, нанесений на інертну основу, таку як оксид алюмінію, каолін або цемент з алюмінатів кальцію. Деякі композиції містять оксид магнію або оксид хрому в якості промоторів або стабілізаторів.

Оксид нікелю в нанесеному вигляді активують відновленням до металевого нікелю. Реакції відновлення не є сильно екзотермічними, і процес відновлення не приводить до великого підвищення температури в шарі каталізатора. Однак, як тільки утворюється металевий нікель, відразу починається процес метанування, і температура зростає. З цієї причини газ, який використовується для відновлення каталізатора, повинен містити якомога менше СО і СО<sub>2</sub> (в сумі не більше 1%). Доцільно здійснювати контроль вмісту оксидів карбону під час відновлення. Це дозволить зберегти каталізатор і конвертор від перегріву.

На першому етапі відновлення каталізатора можливе утворення карбонілу нікелю. Для збільшення ступеня відновлення нікелю температуру в шарі каталізатора на останніх його стадіях піднімають до 400 °С. Максимальна проектна температура в конверторі становить 450 °С, при підвищенні її до 500-600 °С активність каталізатора зменшується через спікання, блокування активної поверхні відкладеннями вуглецю, а також через отруєння отрутами (сірка, миш'як, хлор). Каталізатор, який містить 0,1-0,2% сірки, повністю втрачає активність. В умовах роботи агрегатів синтезу аміаку джерелами отрут служать абсорбенти (розчини К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub>, МЕА і інші), і продукти їх розкладання. Потрапляючи на каталізатор метанування (через погану сепарацію газу на стадії десорбції СО<sub>2</sub>, а також в аварійних ситуаціях), лужні розчини випаровуються і утворюється осад, що відкладається на поверхні каталізатора, отруюючи і знижуючи його активність. Отруєні каталізатори не здатні до регенерації при повторному їх відновленні. За відсутності перегрівів

каталізатора і під час відсутності отрут, каталізатор метанування витримує нормальну експлуатацію протягом п'яти і більше років.

Дослідження механізму гідрування оксиду карбону (II) привели до висновку, що проміжні сполуки на поверхні каталізатора можуть грати роль фенольного комплексу формальдегіду. Кінетичний аналіз гідрування CO і CO<sub>2</sub> показав, що однозначно описати процес не можна, а швидкість реакції багато в чому залежить від складу реакційного середовища. В реальних умовах процес очищення (метанування) проходить в зовнішньо дифузійній області. На хід процесу також впливають дифузійні фактори, так як вся переробка діоксиду вуглецю протікає на межі рівноважних перетворень.

Основним апаратом стадії метанування являється каталітичний реактор - метанатор. Для процесів метанування використовують конструкції каталітичних реакторів таких, як і для конверсії CO: аксиальні, шахтні апарати, або апарати з полицями (рисунки 4.1, 4.2).

Метанатор агрегату синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу представляє собою вертикальний циліндричний сварний апарат з полицями, який виготовлений з хромолібденової сталі 12ХМ. Він має висоту циліндричної частини 7,66 м і внутрішній діаметр 3,8 м. Об'єм каталізатора складає 40 м<sup>3</sup>. Для завантаження і розвантаження каталізатора апарат має відповідно верхній і нижній люки.

На опорну балочну конструкцію, розташовану внизу апарата, укладають колошникову решітку, яку покривають металевою сіткою з ґратками розміром дещо меншим, ніж гранули каталізатора. Зверху сітки насипають шар керамічної або металевої насадки, яка перешкоджає забиванню сітки частинками каталізатору, а потім завантажують каталізатор через верхній люк. Зверху на каталізатор укладають сітку з нержавіючої сталі, шар металевих або керамічних кілець висотою 0,25 - 0,5 м і розподільчу решітку. Шар насадки частково захищає каталізатор від крапель розчину поглинача CO<sub>2</sub>, механічних домішок, а також виконує функції вирівнювання температури і швидкості

поток газу у перерізі апарату. Гідравлічний опір метанатора складає 0,02 -0,05 МПа.

Після каталітичного очищення синтез-газ відповідає всім технологічним вимогам і може бути використаний для синтезу аміаку.

## 6.2 РОЗРАХУНОК ТОНКОГО ОЧИЩЕННЯ ГАЗУ ВІД СО ТА СО<sub>2</sub>

### 6.2.1 РОЗРАХУНОК МАТЕРІАЛЬНОГО БАЛАНСУ

*Мета розрахунку: визначення витрати та складу очищеного газу.*

Вихідні дані

Витрата вихідного газу  $V_0 = 74795 \text{ м}^3/\text{год}$ .

Об'ємні концентрації після очистки, %:  $\text{CO}_2: C_{\text{CO}_2\text{к}} = 0,0005$ ;

$\text{CO}: C_{\text{СОк}} = 0,002$ .

Таблиця 6.3 – Склад вихідного газу,  $N_i$ , %

газ	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub> O
Концентрація $N_i, \%$	0,01	0,61	74,52	0,33	23,93	0,31	0,29

Об'ємна швидкість газу в метанаторі,  $V_{об} = 10000 \text{ год}^{-1}$ .

Тиск  $P = 34,5 \text{ атм}$ .

Температура газу на вході  $T_0 = 573 \text{ К}$ .

Діаметр і висота гранули каталізатору:  $d = 5 \text{ мм}$ ,  $h = 5 \text{ мм}$

Коефіцієнт запасу каталізатору  $K_3 = 10$

Діаметр реактору  $D_r = 2,5 \text{ м}$ . Порозність  $\text{EPS} = 0,5$ .

Алгоритм розрахунку

Густина газів,  $\text{кг/м}^3$ , за формулою.  $\rho = \frac{M}{22.4}$  :

$\rho(\text{CO}_2) = 1,9643$ ;  $\rho(\text{CO}) = 1,25$ ;  $\rho(\text{H}_2) = 0,089$ ;  $\rho(\text{CH}_4) = 0,714$ ;  $\rho(\text{N}_2) = 1,25$ ;  
 $\rho(\text{Ar}) = 1,786$ ;  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,804$ .

1 Витрата газів на вході в реактор (метанатор) знаходять за формулою, м<sup>3</sup>/год.:

$$V_0(CO_2) = \frac{N_{CO_2} \cdot V_0}{100} = \frac{0,01 \cdot 74795}{100} = 7,48$$

Аналогічно для інших газів.

2 Об'ємні концентрації газів до очищення відомі (див. вихідні дані).

3 Витрата газів у метанатор, кг/год.:

$$m_0(CO_2) = V_0(CO_2) \cdot \rho(CO_2) = 7,48 \cdot 1,9643 = 14,693$$

Аналогічно для інших газів:

4 Концентрація газів, %мас.:

$$d_0(CO_2) = \frac{m_0(CO_2)}{\sum m_i} \cdot 100 = \frac{14,693}{28699,463} \cdot 100 = 0,051196.$$

Аналогічно для інших газів:

5 Витрата газів, м<sup>3</sup>/год., після очищення (в першому наближенні приймається незмінність об'єму газу в ході реакцій):

$$V_k(CO_2) = C_{CO_2k} \cdot V_0 / 100 = 0,0005 \cdot 74795 / 100 = 0,374 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Зміна об'єму CO<sub>2</sub> складає

$$\Delta V(CO_2) = V_0(CO_2) - V_k(CO_2) = 7,48 - 0,374 = 7,106 \text{ м}^3/\text{год.}$$

$$V_k(CO) = C_{COk} \cdot V_0 / 100 = 1,4959 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Зміна об'єму CO складає

$$\Delta V(CO) = V_0(CO) - V_k(CO) = 454,7541 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Об'єм H<sub>2</sub>, що прореагував:

$$\Delta V(H_2) = 4 \cdot \Delta V(CO_2) + 3 \cdot \Delta V(CO) = 1392,686 \text{ м}^3/\text{год.},$$

залишилось водню:

$$V_k(H_2) = V_0(H_2) - \Delta V(H_2) = 54344,55 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Згідно реакцій (6.1 і 6.2) об'єми CH<sub>4</sub>, що утворилися:

$$\Delta V(CH_4) = \Delta V(CO_2) + \Delta V(CO) = 461,8601 \text{ м}^3/\text{год.},$$

метану на виході:

$$V_k(CH_4) = V_0(CH_4) + \Delta V(CH_4) = 708,6831 \text{ м}^3/\text{год.},$$

реакційної води:

$$\Delta V(\text{H}_2\text{O}) = \Delta V(\text{CO}) + 2 \cdot \Delta V(\text{CO}_2) = 468,97 \text{ м}^3/\text{год.}, \text{H}_2\text{O}$$

на виході:

$$V_k(\text{H}_2\text{O}) = V_0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta V(\text{H}_2\text{O}) = 685,875 \text{ м}^3/\text{год.}$$

$$\text{Сума } \Sigma V_k = V_k(\text{CO}_2) + V_k(\text{CO}) + V_k(\text{H}_2) + V_k(\text{CH}_4) + V_0(\text{N}_2) + V_0(\text{Ar}) + V_k(\text{H}_2\text{O}) = 73870,84 \text{ м}^3/\text{год.}$$

6 Склад газів після метанатору, % об.:

$$C_k(\text{CO}_2) = C_{\text{CO}_2k} = \frac{V_k(\text{CO}_2) \cdot 100}{\Sigma V_k} = \frac{0,374 \cdot 100}{73870,84} = 0,0005.$$

Аналогічно для інших газів:

7 Витрати газу після метанатору (кг/год):

$$m_k(\text{CO}_2) = V_k(\text{CO}_2) \cdot \rho(\text{CO}_2) = 0,735; \quad m_k(\text{CO}) = 1,87; \quad m_k(\text{H}_2) = 4852,97; \\ m_k(\text{CH}_4) = 506,2; \quad m_k(\text{H}_2\text{O}) = 551,17.$$

$$\text{Сума } \Sigma m_k = m_k(\text{CO}_2) + m_k(\text{CO}) + m_k(\text{H}_2) + m_k(\text{CH}_4) + m_k(\text{H}_2\text{O}) + m_0(\text{N}_2) + m_0(\text{Ar}) = 28699,48.$$

8 Концентрація газів після метанатору у масових відсотках:

$$N_k(\text{CO}_2) = (m_k(\text{CO}_2) / \Sigma m_k) \cdot 100 = 0,00256;$$

Аналогічно для інших газів.

Таблиця 6.4 – Матеріальний баланс

Прихід					Витрати				
Комп.	м <sup>3</sup> /год	%об.	кг/год	%	Комп.	м <sup>3</sup> /год	%об.	кг/год	%
CO <sub>2</sub>		N(CO <sub>2</sub> )			CO <sub>2</sub>		C <sub>CO2k</sub>		
CO		N(CO)			CO		C <sub>COk</sub>		
H <sub>2</sub>		N(H <sub>2</sub> )			H <sub>2</sub>				
CH <sub>4</sub>		N(CH <sub>4</sub> )			CH <sub>4</sub>				
N <sub>2</sub>		N(N <sub>2</sub> )			N <sub>2</sub>				
Ar		N(Ar)			Ar				
H <sub>2</sub> O		N(H <sub>2</sub> O)			H <sub>2</sub> O				
Всього	V <sub>0</sub>				Всього	ΣV <sub>k</sub>			



Таблиця 6.5—Контрольний розрахунок матеріального балансу

Прихід					Витрати				
Комп.	м <sup>3</sup> /год	%об.	кг/год	%	Комп.	м <sup>3</sup> /год	%об.	кг/год	%
CO <sub>2</sub>	7,48	0,01	14,69	0,05	CO <sub>2</sub>	0,37	0,0005	0,73	0,003
CO	456,25	0,61	570,31	1,99	CO	1,50	0,0020	1,87	0,007
H <sub>2</sub>	55737,23	74,52	4976,54	17,34	H <sub>2</sub>	54344,55	73,57	4852,19	16,907
CH <sub>4</sub>	246,82	0,33	176,30	0,61	CH <sub>4</sub>	708,68	0,96	506,20	1,764
N <sub>2</sub>	17898,44	23,93	22373,05	77,96	N <sub>2</sub>	17898,44	24,23	22373,05	77,957
Ar	231,86	0,31	414,04	1,44	Ar	231,86	0,31	414,04	1,443
H <sub>2</sub> O	216,91	0,29	174,30	0,61	H <sub>2</sub> O	685,87	0,93	551,15	1,920
Всього	74795	100	28699,24	100	Всього	73871,28	100	28699,24	100

Умова: якщо концентрація CO<sub>2</sub> і CO на виході відрізняється від заданої, необхідно повторити розрахунок з пункту 5, при цьому замість Vo підставити V4 (посилання на відповідну комірку) і розрахувати C4 і O4. Тобто провести ітераційний розрахунок: меню «сервис», «параметры», «вычисления», відмітка у полі «итерация», «ОК».

## 6.2.2 ТЕПЛОВИЙ РОЗРАХУНОК

Мета розрахунку: визначення температури на виході з метанатору, складання теплового балансу.

1 Середні теплоємності відповідних газів в залежності від температури, кДж/(кмоль·К):

$$Cp(CO_2) = (8,76 + 0,00492 \cdot (T_0 - 273) - 2,665 \cdot 10^{-6} \cdot (T_0 - 273)^2) \cdot 4,1868 = 41,85188082$$

$$Cp(CO) = (6,787 + 0,00092 \cdot (T_0 - 273) - 1,53 \cdot 10^{-7} \cdot (T_0 - 273)^2) \cdot 4,1868 = 29,51371616$$

$$Cp(H_2) = (6,919 + 0,000109 \cdot (T_0 - 273) + 9,3 \cdot 10^{-8} \cdot (T_0 - 273)^2) \cdot 4,1868 = 29,14042108$$

$$Cp(CH_4) = (7,957 + 0,007809 \cdot (T_0 - 273) - 1,1396 \cdot 10^{-6} \cdot (T_0 - 273)^2) \cdot 4,1868 = 42,693369$$

$$Cp(N_2) = (7,08 + 0,000198 \cdot (T_0 - 273) + 1,065 \cdot 10^{-7} \cdot (T_0 - 273)^2) \cdot 4,1868 = 29,9313704$$

$$Cp(Ar) = 20,82$$

$$Cp(H_2O) = Cp(CO_2) = 41,85188082.$$

2 Середня теплоємність газової суміші (за правилом адитивності) на вході в реактор:

$$\overline{Cp} = (Cp(CO_2) \cdot C_k(CO_2) + Cp(CO) \cdot C_k(CO) + Cp(H_2) \cdot C_k(H_2) + Cp(CH_4) \cdot C_k(CH_4) + Cp(N_2) \cdot C_k(N_2) + Cp(Ar) \cdot C_k(Ar) + Cp(H_2O) \cdot C_k(H_2O)) / 100 = 29,59.$$

3 Температура газу на виході (адіабатичний розігрів), К:

$$T_k = T_0 + 218 \cdot N(CO_2) / 100 / \overline{Cp} \cdot 1000 + 169 \cdot N(CO) / 100 / \overline{Cp} \cdot 1000 = 608.67$$

Коефіцієнт 1000 переводить значення теплового ефекту із кДж/моль в кДж/кмоль.

*Увага. Якщо температура на виході вища за 720 К, то на вході завищено вміст CO або (і) CO<sub>2</sub> або (і) температура. Зробити умовне форматування (колір комірки при  $T_k > 720$ ) і додати примітку про необхідність зміни вихідних даних. В реальних умовах газ в цьому випадку викидається через факельну установку до встановлення нормативних параметрів.*

Рівняння теплового балансу:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5,$$

де Q<sub>1</sub> і Q<sub>4</sub> – фізична теплота потоків на вході і виході реактора,

$$Q_1 = V_0 / 22,4 \cdot (T_0 - 273) \cdot \overline{Cp},$$

$$Q_4 = \Sigma V_k / 22,4 \cdot (T_k - 273) \cdot \overline{Cp}_k$$

( $\overline{Cp}_k$  – теплоємність суміші при  $T_k$ );

Q<sub>2</sub> і Q<sub>3</sub> – теплота реакції (10.1) і (10.2):

$$Q_2 = 218000 \cdot \Delta V(CO_2) / 22,4,$$

$$Q_3 = 169000 \cdot \Delta V(CO) / 22,4;$$

Q<sub>5</sub> – втрати теплоти,  $Q_5 = Q_1 + Q_2 + Q_3 - Q_4$ .

Скласти таблицю теплового балансу (прихід і витрата) – стаття, кДж/год., %.

Таблиця 6.6 – Контрольний розрахунок теплового балансу

Прихід			Витрата		
стаття	кДж/год	%	стаття	кДж/год	%
Фізична теплота потоку на вході	29604855,7	89,43	Фізична теплота на виході	32758052,36	98,95
теплота реакції (6.1)	69151,98	0,21	Втрати теплоти	346908,8295	1,05
теплота реакції (6.2)	3430953,5	10,36			
Всього	33104961,2	100	Всього	33104961,19	100

### 6.2.3 РОЗРАХУНОК МЕТАНАТОРУ

*Мета розрахунку: визначення об'єму каталізатору, що завантажуються в метанатор.*

Вихідні дані

Кінематична в'язкість газової суміші,  $\text{м}^2/\text{с}$ ,  $\nu = 3,93 \cdot 10^{-6}$ .

Коефіцієнти дифузії, ( $\text{м}^2/\text{с}$ ),  $D_{\text{I}} = D_{\text{CO}_2} = 5,76 \cdot 10^{-6}$ ;  $D_{\text{I}} = D_{\text{CO}} = 6,7 \cdot 10^{-6}$ .

1 Надходження та витрати газів в перерахунку на робочі умови,  $\text{м}^3/\text{год}$ :

$$V_{0(P.Y.)} = \frac{V_0 \cdot T_0}{273 \cdot P} = 4550,36$$

$$V_{k(py)} = \Sigma V_k \cdot T_k / 273 / P = 4773,87.$$

2 Концентрації  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$ ,  $\text{кмоль}/\text{м}^3$ , враховуючи робочі умови:

$$C(\text{CO}_{2_0}) = \frac{V_0(\text{CO}_2)}{V_{0(P.Y.)} \cdot 22,4} = 0,0000734. \quad C(\text{CO}_0) = \frac{V_0(\text{CO})}{V_{0(P.Y.)} \cdot 22,4} = 0,00448.$$

$$C(\text{CO}_{2_K}) = \frac{V_k(\text{CO}_2)}{V_{k(P.Y.)} \cdot 22,4} = 0,0000035. \quad C(\text{CO}_K) = \frac{V_k(\text{CO})}{V_{k(P.Y.)} \cdot 22,4} = 0,000014.$$

Рухайна сила процесу:

$$\Delta C(CO_2) = \frac{C(CO_{2_0}) - C(CO_{2_k})}{\ln \left( \frac{C(CO_{2_0})}{C(CO_{2_k})} \right)} = 0,000023.$$

;

$$\Delta C(CO) = \frac{C(CO_0) - C(CO_k)}{\ln \left( \frac{C(CO_0)}{C(CO_k)} \right)} = 0,00077.$$

3 Еквівалентний діаметр гранули каталізатору, м :

$$d_{екв} = \frac{\sqrt[3]{d^2 \cdot h \cdot \frac{3}{2}}}{1000} = 0,005723,$$

де d, h – діаметр та висота гранули, мм.

4 Площа перетину реактору, м<sup>2</sup>:

$$Sr = \frac{\pi \cdot Dr^2}{4} = 4,906.$$

5 Лінійна швидкість  $W_L$ , м/с, при робочих умовах:

$$W_L = \frac{V_{0(p.y.)}}{S_r \cdot EPS \cdot 3600} = \frac{4550,36}{4,90625 \cdot 0,5 \cdot 3600} = 0,515$$

6 Питома зовнішня поверхня каталізатору, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>:

$$\delta = \frac{6 \cdot (1 - EPS)}{d_{екв}} = \frac{6 \cdot (1 - 0,5)}{0,005723571} = 524,148.$$

7 Коефіцієнт масовіддачі  $\beta$ , м/с, для CO<sub>2</sub> та CO, відповідно:

$$\beta_1 = \frac{0,395 \cdot W_l^{2/3} \cdot D_l^{2/3}}{d_{екв}^{1/3} \cdot \nu^{1/3}} = 0,0289. \quad \beta_2 = \frac{0,395 \cdot W_l^{2/3} \cdot D_l^{2/3}}{d_{екв}^{1/3} \cdot \nu^{1/3}} = 0,032.$$

8 Швидкість процесу метанування, кмоль/с:

$$\omega_{CO_2} = \frac{V_0(CO_2) - V_k(CO_2)}{22,4 \cdot 3600} = 0,000088. \quad \omega_{CO} = \frac{V_0(CO) - V_k(CO)}{22,4 \cdot 3600} = 0,00564.$$

9 Зовнішні поверхні каталізатору, м<sup>2</sup>, що необхідні для реалізації процесу:

$$F_{CO_2} = \frac{\omega_{CO_2}}{\beta_{CO_2} \cdot \Delta C(CO_2)} = 132,8. \quad F_{CO} = \frac{\omega_{CO}}{\beta_{CO} \cdot \Delta C(CO)} = 228,07.$$

10 Об'єми каталізаторів, м<sup>3</sup> :

$$V_{kat}(CO_2) = V_{kat1} = \frac{F_{CO_2}}{\delta} = 0,25. \quad V_{kat}(CO) = V_{kat2} = \frac{F_{CO}}{\delta} = 0,43.$$

$$\sum V_{kat} = K_3 * (V_{kat1} + V_{kat2}) = 6,88.$$

11 Спрощений розрахунок за об'ємною швидкістю:

$$V_{kat} = V_0/V_{об} = 74795/10000 = 7,48 \text{ м}^3.$$

### ***Список рекомендованої та використаної літератури***

1. Товажнянський Л. Л. Технологія зв'язаного азоту: підручник / Л. Л. Товажнянський, О. Я Лобойко та ін. – Харків.: НТУ “ХП”, 2007. - 536 с.
2. Вакк Э.Г. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. Теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления: Учебное пособие / Э.Г. Вакк, Г.В. Шуклин, И.Л. Лейтес. – М., 2011. – 480с.
3. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. – 2 изд., перераб., М.: Химия, 1986. – 512 с.
4. Янковский Н.А. Аммиак. Вопросы технологии / Н.А. Янковский, И.М. Демиденко, В.А. Степанов и др. – Донецк.: ГИК «Новая печать», 2001 – 497с.
5. Лобойко О.Я. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв: Ч. 1. Зв'язаний азот [Текст] : підручник / О. Я. Лобойко, Л. Л. Товажнянський, І. О. Слабун; За ред. О. Я. Лобойко і Л. Л. Товажнянського. – Х. : НТУ “ХП”, 2001. – 511 с.
6. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1: / Кнунянц И. Л. и др. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
7. Концевой А.Л. Прикладні розділи технології неорганічних речовин. Навчальний посібник для студентів хіміко-технологічного факультету напряму 6.051301 – Хімічна технологія професійного спрямування

- «Хімічні технології неорганічних речовин». / А.Л. Концевой, С.А. Концевой - НТУУ «КП», 2013. – 303 с.
8. Концевой А.Л. Навчальний посібник з дисципліни «Комп'ютерні технології у науковій та інженерній діяльності в технології неорганічних речовин» для студентів спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин» хіміко-технологічного факультету. / Укладачі: А.Л. Концевой, С.А. Концевой - НТУУ «КП», 2015. – 378 с.
9. Combs G., McGuire L. MDEA Based CO<sub>2</sub> Removal System Process Simulation [Електронний ресурс]: - Луїзіана, 2007.  
Режим доступу: <http://www.chemengservices.com/tech71.html>.
10. «ГазСёрф» Аминовая очистка. [Електронний ресурс]: - Росія, 2017.  
Режим доступу:  
<http://gazsurf.com/ru/gazopererabotka/oborudovanie/modelnyj-ryad/item/aminovaya-ochistka>
11. Семенова Т. А. Очистка технологических газов / под ред. Т. А. Семеновой. – М.: Химия, 1977. – 488 с.